

Polymethacrylate als helikal-chirale Liganden in der asymmetrischen Übergangsmetallkatalyse

Vom Fachbereich Chemie der Technischen Universität Darmstadt
zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

genehmigte
Dissertation

vorgelegt von

Michael Holbach
aus Trier

Berichterstatter:	Prof. Reggelin
Mitberichterstatter:	Prof. Rehahn
Tag der Einreichung:	15.05.2003
Tag der mündlichen Prüfung:	07.07.2003

Darmstadt 2003

Für meine Mutter

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. M. Reggelin am Fachbereich Chemie und Pharmazie der Johannes Gutenberg-Universität Mainz (Juli 1999 – Oktober 2000) und dem Fachbereich Chemie der Technischen Universität Darmstadt (seit November 2000) angefertigt.

Danksagung

Ich danke Herrn *Prof. Dr. M. Reggelin* für die Überlassung des ausgesprochen spannenden Themas und die hervorragenden Arbeitsmöglichkeiten, für sein stetes Interesse am Fortgang der Arbeit, das sich in unzähligen Diskussionen und wertvollen Anregungen inner- und außerhalb des Labors geäußert hat, sowie für die tatkräftige Unterstützung bei der Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren.

Ich danke allen Mitgliedern des Arbeitskreises für die zahlreichen kleinen und großen Hilfestellungen. An das hervorragende und produktive Arbeitsklima werde ich mich gerne erinnern. Ein besonderer Dank gilt meiner Laborkollegin *Dr. Melanie Vogt*, die mir gerade zu Beginn meiner Dissertation in vielen Fragen weitergeholfen hat. *Dipl. Ing. Timo Hoffart* danke ich für die anregenden Diskussionen und die sorgfältige und kritische Korrektur von Version 0.8 dieser Arbeit. An *Dipl. Chem. Stefan Slavik* geht ein Dankeschön für die täglichen Informationen aus Mainz und die Wartung der Computer.

Den Mitgliedern der NMR-Abteilungen in Mainz unter der Leitung von Herrn *Dr. Kolshorn* sowie in Darmstadt unter der Leitung von Herrn *Dr. Braun* und Herrn *PD Dr. Meusinger* danke ich für die Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren und dafür, dass sie bei Bedarf auch sehr kurzfristig Messzeit zur Verfügung gestellt haben. Für die Aufnahme der Kristallstrukturen danke ich Herrn *Dr. Schollmeyer* (Mz) und Frau *Foro* (Da).

Ein ganz besonderer Dank gilt auch meiner Familie, die mich stets in allen Belangen unterstützt hat. Abschließend möchte ich mich herzlich bei *Evelyn* bedanken, die mich mit Geduld und Verständnis durch alle Höhen und Tiefen der Arbeit begleitet hat und mich immer wieder daran erinnerte, dass es auch ein Leben außerhalb der Chemie gibt.

Inhaltsverzeichnis

<u>1</u>	<u>EINLEITUNG</u>	<u>1</u>
<u>2</u>	<u>ZIELSETZUNG</u>	<u>8</u>
<u>3</u>	<u>SYNTHETISCHE HELIKAL-CHIRALE POLYMERE</u>	<u>9</u>
3.1	Polyisocyanate	9
3.2	Polyacetylene	11
3.3	Polyisocyanide	14
3.4	Polychinoxaline	15
3.5	Polymethacrylate	17
<u>4</u>	<u>POLYMETHACRYLATE – STAND DER FORSCHUNG</u>	<u>19</u>
4.1	Synthese der Methacrylate	19
4.2	Polymerisation der Methacrylate	20
4.3	Chiralitätselemente von helikal-chiralen Polymethacrylaten	28
4.3.1	Hauptkettenchiralität	28
4.3.2	Seitenkettenchiralität	32
4.4	Strukturuntersuchungen von Polymethacrylaten	39
4.4.1	Untersuchung konstitutiver Strukturmerkmale	39
4.4.2	Untersuchung konfigurativer Strukturmerkmale	41
4.4.3	Untersuchung konformativer Strukturmerkmale	42
4.5	Stabilität der helikalen Struktur in Lösung	48
<u>5</u>	<u>POLYMETHACRYLATE MIT EINER PYRIDYL-GRUPPE PRO REPETIEREINHEIT</u>	<u>57</u>
5.1	Diphenyl-2-pyridylmethacrylat (D2PyMA)	57
5.1.1	Synthese des Monomers und Polymerisation	57
5.1.2	Versuche zur Komplexbildung von Übergangsmetallen	58
5.2	3-Pyridyl-dibenzosuberylmethacrylat (3PyDBSMA)	62
5.2.1	Synthese des Monomers und Polymerisation	62

5.2.2	Versuche zur Komplexierung von Übergangsmetallen	63
5.3	<i>poly</i>-(D2PyMA) p52 und <i>poly</i>-(3PyDBSMA) p56 als Liganden in der Palladium-katalysierten allylischen Substitution	71
5.3.1	Methodik	71
5.3.2	Analyse von Konfiguration und Enantiomerenüberschuss	73
5.3.3	Kontrollversuche	74
5.3.4	Katalysen mit D2PyMA 52 und <i>poly</i> -(D2PyMA) p52 als Liganden	75
5.3.5	Katalysen mit 3PyDBSMA 56 und <i>poly</i> -(3PyDBSMA) p56 als Liganden	76
5.4	D3PyMA und 2PyDBSMA	79
5.4.1	Synthese der Monomere und Polymerisation	79
5.4.2	Darstellung und Charakterisierung der Palladium-Komplexe	82
5.4.3	Einsatz als Liganden in der Palladium-katalysierten allylischen Substitution	84
6	<u>POLYMETHACRYLATE MIT ZWEI PYRIDYL-GRUPPEN PRO REPETIEREINHEIT</u>	87
6.1	Phenyl-<i>bis</i>-(2-Pyridyl)-methacrylat (PB2PyMA)	87
6.1.1	Synthese des Monomers und Polymerisation	88
6.1.2	Komplexierung von Palladium	89
6.1.3	Einsatz als Liganden in der Palladium-katalysierten allylischen Substitution	93
6.2	Copolymere mit Phenyl-<i>bis</i>-(2-Pyridyl)-methacrylat (PB2PyMA)	94
6.2.1	Synthese und Polymerisation	94
6.2.2	Komplexierung von Palladium	99
6.2.3	Einsatz der Copolymere p88 und p111 als Liganden in der Palladium-katalysierten allylischen Substitution	103
6.2.4	Schlussfolgerungen	105
7	<u>BIPYRIDIN-DERIVATISIERTE POLYMETHACRYLATE</u>	107
7.1	Synthese der Monomere und Polymerisation	108
7.2	Untersuchungen zur Komplexierung von Palladium	113
7.3	Einsatz als Liganden in der Palladium-katalysierten allylischen Substitution	117
7.4	Untersuchungen zur Synthese weiterer Derivate	118

8	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	121
9	EXPERIMENTELLER TEIL	128
9.1	Allgemeine Arbeitsbedingungen	128
9.2	Darstellung der Ausgangsverbindungen	131
9.2.1	Darstellung von (+)-(S)-2-Pyrrolidinomethylpyrrolidin (+)- 66 ((+)-PMP)	131
9.2.2	Darstellung von (-)-(R)-2-Pyrrolidinomethylpyrrolidin (-)- 66 ((-) PMP)	134
9.2.3	Darstellung von (rac)-2-Pyrrolidinomethylpyrrolidin (rac)- 66 ((rac)-PMP)	137
9.2.4	Darstellung von 1,2-Di-(phenylamino)-ethan 63 (Diphenylethylendiamin, DPEDA)	137
9.2.5	Darstellung von Diazomethan	138
9.2.6	Darstellung von 3-Acetoxy-1,3-diphenylprop-1-en 100 (Diphenylpropenylacetat, DPPA)	139
9.2.7	Darstellung von (4S)-2-(2-Diphenylphosphinophenyl)-4-(2-propyl)-oxazolin	140
9.2.8	Darstellung von [Ru(COD)(NCCH ₃) ₂ Cl ₂]	143
9.2.9	Darstellung von 2-Trimethylstannylpyridin	144
9.3	Stille-Kupplung mit 6-Brompyridinen	145
9.3.1	AAV 1: Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Stille-Kreuzkupplung von Brompyridinen	145
9.3.2	Darstellung von 5-Brom-(2,2'-bipyridin) 118 (5BrBiPy)	145
9.3.3	Darstellung von 5-(2,2'-Bipyridyl)-diphenylmethanol 117a (5BiPyDMeOH)	146
9.3.4	Darstellung von 5-(2,2'-Bipyridyl)-dibenzosuberol 117b (5BiPyDBSOH)	147
9.4	Darstellung von 5-(2-Cyanopyridyl)-dibenzosuberol 134 (5CNPyDBSOH)	147
9.4.1	Methode A: Mit Pd(Ph ₃) ₄ als Katalysator	147
9.4.2	Methode B: Mit [Pd ₂ (dba) ₃] / DPPF als Katalysator und CuCN / Et ₄ NCN als Cyanid-Quelle	149
9.5	Darstellung der Triarylcarbinole	150
9.5.1	AAV 2: Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese von Triarylcarbinol	150
9.5.2	Darstellung von Diphenyl-(2-pyridyl)-methanol D2PyMeOH)	151
9.5.3	Darstellung von Diphenyl-(3-pyridyl)-methanol (D3PyMeOH)	152
9.5.4	Darstellung von 1-(2-Pyridyl)-dibenzosuberol (2PyDBSOH)	153
9.5.5	Darstellung von 1-(3-Pyridyl)-dibenzosuberol (3PyDBSOH)	154

9.5.6	Darstellung von 1-Phenyldibenzosuberol (PDBSOH)	155
9.5.7	Darstellung von Phenyl-bis-(2-pyridyl)-methanol 90 (PBi2PyMeOH)	156
9.5.8	Darstellung von 5-(2,2'-Bipyridinyl)-diphenylmethanol 117a (5BiPyDMeOH)	157
9.5.9	Darstellung von 5-(2,2'-Bipyridinyl)-dibenzosuberol 117b (5BiPyDBSOH)	160
9.5.10	Darstellung von 5-(2-Brompyridyl)-diphenylmethanol 125a (5BrPyDMeOH)	162
9.5.11	Darstellung von 5-(2-Brompyridyl)-dibenzosuberol 125b (5BrPyDBSOH)	163
9.6	Darstellung der Methacrylate	165
9.6.1	AAV 3: Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese von Methacrylsäure-triarylmethylestern	165
9.6.2	Darstellung von Diphenyl-(2-pyridyl)-methylmethacrylat 52 (D2PyMA)	166
9.6.3	Darstellung von Diphenyl-(3-pyridyl)-methylmethacrylat 53 (D3PyMA)	167
9.6.4	Darstellung von 1-(2-Pyridyl)-dibenzosuberylmethacrylat 55 (2PyDBSMA)	168
9.6.5	Darstellung von 1-(3-Pyridyl)-dibenzosuberylmethacrylat 56 (3PyDBSMA)	169
9.6.6	Darstellung von Phenyl-bis-(2-pyridyl)-methylmethacrylat 59 (PB2PyMA)	170
9.6.7	Darstellung von Triphenylmethylmethacrylat 41 (TrMA)	171
9.6.8	Darstellung von 1-Phenyldibenzosuberylmethacrylat 54 (PDBSMA)	172
9.6.9	Darstellung von 5-(2,2'-Bipyridyl)-diphenylmethylmethacrylat 116a (5BiPyDMA)	173
9.6.10	Darstellung von 5-(2,2'-Bipyridyl)-dibenzosuberylmethacrylat 116b (5BiPyDBSMA)	174
9.7	Anionische Polymerisation	177
9.7.1	AAV 4: Allgemeine Arbeitsvorschrift zur gangselektiven anionischen Polymerisation	177
9.7.2	AAV 5: Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Umesterung der dargestellten Polymere in die entsprechenden Polymethylmethacrylate (PMMA)	179
9.7.3	Polymerisation von D2PyMA 52 zu Polymer p52	180
9.7.4	Polymerisation von D3PyMA 53 zu Polymer p53	182
9.7.5	Polymerisation von 2PyDBSMA 55 zu Polymer p52	184
9.7.6	Polymerisation von 3PyDBSMA 56 zu Polymer p56	185
9.7.7	Polymerisation von PDBSMA 54 zu Polymer p54	189

9.7.8	Polymerisation von TrMA 41 zu Polymer p41	190
9.7.9	Polymerisation von PB2PyMA 59 zu Polymer p59	192
9.7.10	Copolymerisation von PB2PyMA 59 und TrMA 41 zu Polymer p88	193
9.7.11	1:1-Copolymerisation von PB2PyMA 59 und PDBSMA 59 zu Polymer p111	197
9.7.12	Polymerisation von 5BiPyDMA 116a zu Polymer p116a	200
9.7.13	Versuchte Copolymerisation von 5BiPyDMA 116a und TrMA 41	201
9.7.14	Polymerisation von 5BiPyDBSMA 116b zu Polymer p116b	201
9.8	Untersuchungen zur Komplexierung von Rhodium	203
9.8.1	Versuchte Komplexierung von $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ mit D2PyMA 52	203
9.8.2	Versuchte Komplexierung von $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ mit <i>poly</i> -(D2PyMA) p52	203
9.8.3	Versuchte Komplexierung von $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ mit 3PyDBSMA 56	205
9.9	Untersuchungen zur Komplexierung von Ruthenium	207
9.9.1	Komplexierung von Ruthenium mit 3PyDBSMA 56	207
9.10	Komplexierung von Palladium	208
9.10.1	Untersuchungen zur Komplexierung von Allylpalladium(II)-chlorid mit D2PyMA 52	208
9.10.2	Untersuchungen zur Komplexierung von Palladium(II)-acetat mit D2PyMA 52	209
9.10.3	Darstellung von $[\text{PdCl}(\text{C}_3\text{H}_5)(3\text{PyDBSMA})]$ 98	211
9.10.4	Versuch der Komplexierung von Allylpalladium(II)-chlorid mit 2PyDBSMA 55	213
9.10.5	NMR-Untersuchung von $[\text{PdCl}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{D3PyMA})]$ 53	214
9.10.6	NMR-Untersuchung von $[\text{PdCl}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{PB2PyMA})]$ 114	215
9.10.7	Darstellung von $[\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{PB2PyMA})]^+\text{PF}_6^-$ 107	216
9.10.8	NMR-Untersuchung von $[\text{PdCl}(\text{C}_3\text{H}_5)5\text{BiPyDBSMA}]$ 127	218
9.10.9	Darstellung von $[\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5)(5\text{BiPyDBSMA})]^+\text{PF}_6^-$ 126	219
9.10.10	AAV 6: Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Komplexierung von Allylpalladiumchlorid mit Polymethacrylaten	221
9.10.11	Untersuchungen zur Komplexierung von $[\text{PdCl}(\text{C}_3\text{H}_5)]_2$ mit <i>poly</i> -(D2PyMA) p52	222
9.10.12	NMR-Untersuchung der Komplexierung von $[\text{PdCl}(\text{C}_3\text{H}_5)]_2$ mit <i>poly</i> -(3PyDBSMA) p56	225
9.10.13	Darstellung von $[\text{PdCl}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{poly}-(3\text{PyDBSMA}))]$ p98	226
9.10.14	NMR-Untersuchung der Komplexierung von $[\text{PdCl}(\text{C}_3\text{H}_5)]_2$ mit <i>poly</i> -(D3PyMA) p53	228
9.10.15	Versuch der Komplexierung von $[\text{PdCl}(\text{C}_3\text{H}_5)]_2$ mit <i>poly</i> -(PB2PyMA) p59	229

9.10.16	Komplexierung von $[\text{PdCl}(\text{C}_3\text{H}_5)]_2$ mit <i>poly</i> -(TrMA-co-PB2PyMA) p88 ₁₁	229
9.10.17	NMR-Untersuchung des Palladium- <i>poly</i> -(5BiPyDBSMA)-Komplexes p127	231
9.11	Palladium-katalysierte allylische Substitutionen	233
9.11.1	AAV7: Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Palladium-katalysierten allylischen Substitution	233
9.11.2	Darstellung von (<i>rac</i>)-Diphenylpropenylmalonat (<i>rac</i>)- 101	235
9.11.3	Darstellung von (<i>S</i>)-Diphenylpropenylmalonat (<i>S</i>)- 101	236
9.11.4	Palladium-katalysierte asymmetrische allylische Substitutionen von Diphenylpropenylacetat 100 mit Dimethylmalonat	236
10	ANHANG	238
10.1	Röntgenstrukturanalyse des Palladium-3PyDBSMA-Komplexes 98	238
10.1.1	Endkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter (\AA^2)	239
10.1.2	Bindungslängen [\AA] und –winkel [deg]	240
10.1.3	Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2)	241
10.1.4	Endkoordinaten der H-Atome und isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2)	242
10.1.5	Torsionswinkel [deg]	242
10.2	Röntgenstrukturanalyse des Palladium-PB2PyMA-Komplexes 107	243
10.2.1	Endkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter (\AA^2)	245
10.2.2	Bindungslängen [\AA] und –winkel [deg]	245
10.2.3	Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2)	247
10.2.4	Endkoordinaten der H-Atome und isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2)	248
10.2.5	Torsionswinkel [deg]	248
10.3	Röntgenstrukturanalyse des Palladium-5BiPyDBSMA-Komplexes 126	249
10.3.1	Endkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter (\AA^2)	251
10.3.2	Bindungslängen [\AA] und –winkel [deg]	252
10.3.3	Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2)	254
10.3.4	Endkoordinaten der H-Atome und isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2)	254
10.3.5	Torsionswinkel [deg]	255
11	LITERATUR UND ANMERKUNGEN	257

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1:	Beispiele für enantiomerenreine Verbindungen mit unterschiedlicher physiologischer Wirkung.....	1
Abbildung 1.2:	Beispiele für Komplexe mit Liganden mit zentraler, axialer, planarer und helikaler Chiralität.	2
Abbildung 1.3:	Beispiel eines Binaphthyl-basierten Polyarylens nach Pu. ^[10]	4
Abbildung 1.4:	Übergangsmetallkomplexe des phosphanmodifizierten Polymethacrylats p11	7
Abbildung 3.1:	Beispiele für helikal-chirale <i>Poly</i> -Alkylisocyanate.....	10
Abbildung 3.2:	(A) Polyisocyanide mit Donor-Atomen in der Seitenkette, (B) Durch gangselektive Polymerisation hergestellte Polyisocyanide.	15
Abbildung 4.1:	Beispiele Triarylmethyl-substituierter Methacrylate, die helikal-chirale Polymere ergeben. ^[43, 44]	21
Abbildung 4.2:	Initiatormoleküle zum Starten einer gangselektiven Polymerisation.	22
Abbildung 4.3:	Minimaler (A) und maximaler (B) sterischer Anspruch der Methacrylat-Seitenketten, um helikal-chirale Polymethacrylate zu erhalten.	27
Abbildung 4.4:	(A) vereinfachte Darstellung eines Polymethacrylats als substituiertes Vinylpolymer, (B) isotaktisches (<i>it</i>), syndiotaktisches (<i>st</i>) und ataktisches (<i>at</i>) Vinylpolymer; (C) isotaktisches Vinylpolymer mit Spiegelebene.	29
Abbildung 4.5:	(A) (<i>M</i>)- und (<i>P</i>)-Helices von Polymethacrylaten; (B) (<i>M</i>)-Helices mit (<i>R</i>)- bzw. (<i>S</i>)-konfigurierter Hauptkette.	31
Abbildung 4.6:	Benennung der Atome in der Seitenkette zur systematischen Betrachtung der Rotationsisomere.	32
Abbildung 4.7:	(A) Stereoisomere Polymethacrylate durch unterschiedliche Konformationen der Estergruppen bzw. (B) unterschiedliche Anordnung der Pyridyl-Ringe in <i>poly</i> -(D2PyMA) p52	33
Abbildung 4.8:	Stereoisomere Triarylmethyl-Derivate durch (A) unterschiedliche Helicitäten und (B) unterschiedliche Anordnung der Substituenten A, B und C bzgl. der Referenzebene, die durch die drei an C ₂ gebundenen Kohlenstoffe definiert ist.	34
Abbildung 4.9:	Beispiele für Triarylmethyl-Derivate mit nachweisbaren chiralen Konformeren.	36
Abbildung 4.10:	Isomerisierungspfade der Propellerstrukturen von Triarylmethyl-Derivaten. ^[74, 83]	37
Abbildung 4.11:	Mögliche Übergangszustände für Dimesityl-(2,4,6-trimethoxyphenyl)-methan 82	38
Abbildung 4.12:	¹ H-NMR-Spektrum von rein isotaktischem PMMA p43 (CDCl ₃ , 200 MHz, 300 K).	41
Abbildung 4.13:	<i>meso</i> - und <i>racemo</i> -Diade in Vinylpolymeren.....	41
Abbildung 4.14:	(A) Strukturformeln von <i>poly</i> -(DPTMA) p91 und <i>poly</i> -(DPMMA) p92 ; (B) vermuteter Übergang von kinetisch zu thermodynamisch bevorzugter Propeller-Konformation bei p92 . ^[96]	47

Abbildung 4.15:	Abhängigkeit der Helix-Stabilität von Polymethacrylaten in Lösung von der Struktur der Seitenkette.....	49
Abbildung 4.16:	Beispiele für Polymethacrylate mit verbrückten Phenyl-Ringen.....	50
Abbildung 4.17:	Beispiele für Polymethacrylate mit chiraler Seitenkette.....	53
Abbildung 4.18:	Beispiele für statistische Copolymere.....	55
Abbildung 5.1:	Ausschnitte aus den ^1H -NMR-Spektren von (A) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, (B) D2PyMA 52 und (C)-(F) der Rohsubstanzen nach Reaktion von $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ mit 52 unter den in Tabelle 5.3 angegebenen Reaktionsbedingungen (200 MHz, d^6 -DMSO, 300K).	60
Abbildung 5.2:	Ausschnitte aus den ^1H -NMR-Spektren von (A) 3PyDBSMA 56 , (B) $[(\text{COD})\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ und (C) des Rohprodukts nach Reaktion von $[(\text{COD})\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ und 56 für 20h bei 40°C in CH_2Cl_2 (200 MHz, CDCl_3 , 300K).	64
Abbildung 5.3:	Kristallstruktur des Komplexes 98	65
Abbildung 5.4:	Ausschnitte aus den ^1H -NMR-Spektren von (A) 3PyDBSMA 56 , (B) Pd-3PyDBSMA 98 und (C)-(I) einer Lösung aus 3PyDBSMA 56 und Allylpalladiumchlorid mit $[\text{N}]/[\text{Pd}]=2:1$ bei den jeweils angegebenen Temperaturen (500 MHz, CD_2Cl_2).	66
Abbildung 5.5:	Tiefeld-Ausschnitte aus den (^1H , ^{13}C)-HSQC-Spektren von (A) unkomplexiertem und (B) komplexiertem 3PyDBSMA 56 bzw. von (C) unkomplexiertem und (D) komplexiertem <i>poly</i> -(3PyDBSMA) p56 und (E) der Rohsubstanz nach Komplexierung mit einem Überschuss <i>poly</i> -(3PyDBSMA) p56 ($[\text{N}]/[\text{Pd}]=2:1$) (500MHz, 300K, CD_2Cl_2).....	68
Abbildung 5.6:	CD-Spektren von <i>poly</i> -(3PyDBSMA) p56 und den entsprechenden Palladium-Komplexen (CH_2Cl_2 , 25°C; $c = 37.2\text{-}38.8 \text{ nmol/mL}$, bezogen auf die jeweiligen Monomer-Einheiten).....	70
Abbildung 5.7:	Drehwert-Zeit-Diagramm von Pd-(+)- <i>poly</i> -(3PyDBSMA) (+)- p98 ($c=1$ in CH_2Cl_2 , 25°C).....	70
Abbildung 5.8:	^1H -NMR-Spektren von (A)-(D) (<i>rac</i>)- 101 und (E) von (<i>S</i>)- 101 mit den jeweils angegebenen Mengen $\text{Eu}(\text{hfc})_3$ als Shift-Reagenz (200 MHz (A-D) bzw. 400 MHz (E), CDCl_3 , 300 K).....	74
Abbildung 5.9:	Drehwert-Zeit-Diagramme von <i>poly</i> -(D2PyMA) p52 , <i>poly</i> -(D3PyMA) p53 , <i>poly</i> -(2PyDBSMA) p55 und <i>poly</i> -(3PyDBSMA) p56 in Lösung (25°C, $c=1$, $\text{CHCl}_3/\text{F}_3\text{CCH}_2\text{OH}$, $v/v=9:1$).	81
Abbildung 5.10:	Vergleich der Eigenschaften von <i>poly</i> -(D2PyMA) p52 , <i>poly</i> -(D3PyMA) p53 , <i>poly</i> -(2PyDBSMA) p55 und <i>poly</i> -(3PyDBSMA) p56	81
Abbildung 5.11:	^1H -NMR-Spektren von (A) $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}]_2$, (B) D3PyMA 55 und (C) des nach Rühren von 55 und $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}]_2$ ($[\text{N}]/[\text{Pd}]=1:1$) in CH_2Cl_2 für 1h bei 25°C erhaltene Rohprodukt (300 MHz, CDCl_3 , 300K).	83
Abbildung 5.12:	Drehwert Zeitdiagramm von Pd- <i>poly</i> -(D3PyMA) p102 ($c=1$ in CH_2Cl_2 , 25°C).....	84
Abbildung 6.1:	Kristallstruktur des Palladium-PB2PyMA-Komplexes 107	89
Abbildung 6.2:	^1H -NMR-Spektren von 107 bei den jeweils angegebenen Temperaturen (500MHz, CD_2Cl_2).	90

Abbildung 6.3:	Ausschnitte aus den phasensensitiven NOESY-Spektren von 107 (500MHz, 223K, CD ₂ Cl ₂ , 1200ms Mischzeit).	91
Abbildung 6.4:	CD-Spektren von (A) <i>poly</i> -(TrMA-co-PB2PyMA) p88₁₁ und den entsprechenden Homopolymeren p41 und p59 (CH ₂ Cl ₂ , 25°C; c = 93.8-94.4 nmol/mL, bezogen auf die jeweiligen Monomer-Einheiten).	96
Abbildung 6.5:	Drehwert-Zeit-Diagramme der Homopolymere p41 , p54 (beide in THF) und p59 (in CHCl ₃ /F ₃ CCH ₂ OH, v/v=9:1) sowie der Copolymere p111 , p88₁₁ (beide in CHCl ₃ /F ₃ CCH ₂ OH, v/v=9:1) und p88₂₁ (in CH ₂ Cl ₂) (c=1, 25°C).	96
Abbildung 6.6:	CD-Spektren von <i>poly</i> -(PDBSMA-co-PB2PyMA) p111 und den entsprechenden Homopolymeren p54 und p59 (CH ₂ Cl ₂ , 25°C; c= 79.0-93.8 nmol/mL, bezogen auf die jeweiligen Monomer-Einheiten).	98
Abbildung 6.7:	Drehwert-Zeit-Diagramm von <i>poly</i> -(TrMA-co-PB2PyMA) p88₁₁ und der entsprechenden Palladium-Komplexe p113a/b	100
Abbildung 6.8:	CD-Spektren von <i>poly</i> -(TrMA-co-PB2PyMA) p88₁₁ und den entsprechenden Palladium-Komplexen p113a/b (CH ₂ Cl ₂ , 25°C; c= 26.1-47.1 nmol/mL, bezogen auf die jeweiligen Repetier-Einheiten).	100
Abbildung 6.9:	Tieffeld-Ausschnitte aus den (¹ H, ¹³ C)-HSQC-Spektren von (A) unkomplexiertem 59 und (B) komplexiertem PB2PyMA 114 bzw. von (C) unkomplexiertem <i>poly</i> -(PB2PyMA) p59 und (D) komplexiertem <i>poly</i> -(TrMA-co-PB2PyMA) p113a (500MHz, 300K, CD ₂ Cl ₂).....	101
Abbildung 6.10:	Mögliche isomere Grenzformeln von PB2PyMA 59	102
Abbildung 7.1:	Beispiele für mögliche Bipyridin-derivatisierte Polymethacrylate: <i>poly</i> -(5BiPyDMA) p116a und <i>poly</i> -(5BiPyDBSMA) p116b	108
Abbildung 7.2:	UV- und CD-Spektrum von <i>poly</i> -(5BiPyDBSMA) p116b (CH ₂ Cl ₂ , 25°C; c = 71.7 nmol/mL, bezogen auf die Monomer-Einheiten).....	112
Abbildung 7.3:	GPC-Chromatogramm von <i>poly</i> -(5BiPyDBSMA) p116b mit (A) UV- und (B) OR-Detektor.	112
Abbildung 7.4:	Drehwert-Zeit-Diagramm von <i>poly</i> -(5BiPyDBSMA) p116b (c=1 in CHCl ₃ /F ₃ CCH ₂ OH/CHCl ₃ , v/v=9:1).	113
Abbildung 7.5:	Kristallstruktur des Komplexes 126	114
Abbildung 7.6:	(A) Tieffeld-Ausschnitte der (¹ H, ¹³ C)-HSQC-Spektren und (B) der (¹ H, ¹⁵ N)-HMBC-Spektren von (1) 5BiPyDBSMA 116b und (2) dem entsprechenden Palladium-Komplex 126 (500MHz, 300K CD ₂ Cl ₂).	115
Abbildung 7.7:	Tieffeld-Ausschnitte der (¹ H, ¹³ C)-HSQC-Spektren von (A) 5BiPyDBSMA 116b und (B) dem entsprechenden Palladium-Komplex 127 sowie von (C) <i>poly</i> -(5BiPyDBSMA) p116b und dem entsprechenden Komplex p127 (500MHz, 300K CD ₂ Cl ₂).	116
Abbildung 8.1:	<i>poly</i> -(TrMA-co-PB2PyMA) p88₁₁ und <i>poly</i> -(PDBSMA-co-PB2PyMA) p111	123

Verzeichnis der Schemata

Schema 1.1:	Asymmetrische Epoxidierung von <i>trans</i> -Chalcon 6 mit <i>poly</i> -(S)-Alaninen als Katalysator. ^[13]	5
Schema 1.2:	Asymmetrische Hydrierung mit Rhodium-Komplexen phosphanmodifizierter Dodecapeptide als Katalysator.....	6
Schema 3.1:	Anionische Polymerisation achiraler Isocyanate.	10
Schema 3.2:	Rhodium-katalysierte Polymerisation achiraler Polyacetylene.	12
Schema 3.3:	Induktion und Speicherung von Helikalität im <i>Poly</i> -((4-carboxyphenyl)- acetylen) p24 . ^[27]	12
Schema 3.4:	Ni(II)-katalysierte Polymerisation von sterisch anspruchsvollen Isocyaniden.	14
Schema 3.5:	Gangselektive Polymerisation von 1,2-Diisocyanobenzolen. ^[41]	16
Schema 3.6:	Erste gangselektive Polymerisation von Tritylmethacrylat. ^[45]	17
Schema 4.1:	Synthesewege zur Darstellung von Triarylcarbinolen.	19
Schema 4.2:	Darstellung von Triarylmethylmethacrylaten durch Veresterung von Methacrylsäurechlorid.	20
Schema 4.3:	Trimethylsilyltriflat-katalysierte Kondensation von Trimethyltrityloxysilan 50 und Trimethylsilylmethacrylat 51 . ^[56]	20
Schema 4.4:	FILi / (+)-PMP initiierte gangselektive Polymerisation von Tritylmethacrylat.	23
Schema 4.5:	Helix-induzierte asymmetrische Polymerisation (HIAP). ^[62]	25
Schema 4.6:	Umesterung von Polymethacrylaten zu PMMA p43 am Beispiel <i>poly</i> - (D2PyMA) p52	39
Schema 4.7:	Hydrolyse eines Copolymers zur Bestimmung der Monomer- Verhältnisse, am Beispiel <i>poly</i> -(TrMA-co-PB2PyMA) p88	40
Schema 5.1:	Darstellung von PMP 66	57
Schema 5.2:	Darstellung von DPEDA 63	57
Schema 5.3:	Gangselektive anionische Polymerisation von D2PyMA 52	58
Schema 5.4:	Quaternisierung der Stickstoff-Atome von D2PyMA 52 , D3PyMA 53 und 3PyDBSMA 56 nach Okamoto. ^[109]	61
Schema 5.5:	Komplexierung von Ruthenium mit 3PyDBSMA 56	63
Schema 5.6:	Darstellung von [Pd(η^3 -C ₃ H ₅)(3PyDBSMA)Cl] 98	65
Schema 5.7:	Versuch zur Darstellung von [Pd(η^3 -C ₃ H ₅)(3PyDBSMA) ₂ Cl] 99	66
Schema 5.8:	Ligandenaustausch an Pd-3PyDBSMA 98 bei einem Überschuss 3PyDBSMA 56	67
Schema 5.9:	Darstellung der Palladium- <i>poly</i> -(3PyDBSMA)-Komplexe p98	69
Schema 5.10:	Asymmetrische Palladium-katalysierte Allylische Substitution.	71
Schema 5.11:	Katalysemechanismus der allylischen Substitution (BSA-Methode).	72
Schema 5.12:	Palladium-katalysierte Addition von Dimethylmalonat an Diphenylpropenylacetat 100	72

Schema 5.13:	Versuche zur Komplexierung von Allylpalladiumchlorid mit 2PyDBSMA 55	82
Schema 5.14:	Komplexierung von Allylpalladiumchlorid mit <i>poly</i> -(D3PyMA) p53	84
Schema 6.1:	(A) Komplexierung von Palladium mit 2,2-Bis-(2-pyridyl)-1,3-dioxolan nach Newkome, ^[121] (B) Mögliche Komplexierung eines Übergangsmetalls M mit <i>poly</i> -(PB2PyMA) p59	87
Schema 6.2:	Gangselektive anionische Polymerisation von PB2PyMA 59	88
Schema 6.3:	Komplexierung von Allylpalladiumchlorid mit PB2PyMA 59	89
Schema 6.4:	Mögliche π - σ - π -Mechanismen für die Umwandlung von 117x in 117n	92
Schema 6.5:	Mögliche Produkte der sauren Hydrolyse des Copolymers p108 in methanolischer HCl-Lösung.....	95
Schema 6.6:	Gangselektive anionische Copolymerisation von PDBMSA 54 und PB2PyMA 59	97
Schema 6.7:	Möglicher Mechanismus der Eliminierung von PDBSMA 54 zu 112 bei saurer Hydrolyse.....	98
Schema 6.8:	Darstellung der Palladium- <i>poly</i> -(TrMA-co-PB2PyMA)-Komplexe p113	99
Schema 7.1:	Asymmetrische allylische Substitution mit dem chiralen Bipyridin-Liganden 115 nach Chelucci. ^[123]	107
Schema 7.2:	Mögliche Retrosynthese des Bipyridin-derivatisierten Triarylcarbinols 117	108
Schema 7.3:	Darstellung der Triarylmethyl-Alkohole 117a/b über 5-Brom-2,2'-bipyridin 118	109
Schema 7.4:	Nukleophile Substitution am Bipyridin durch BuLi.....	109
Schema 7.5:	Regioselektiver Brom-Lithium-Austausch von 2,5-Dibrompyridin 120 nach Arbeiten von (A) Parham et al. und (B) Bolm et al. ^[133, 134]	110
Schema 7.6:	Darstellung der Triarylcarbinole 117a/b über die bromierten Carbinole 125a/b	110
Schema 7.7:	Acylierung und gangselektive anionische Polymerisation von 117a/b	111
Schema 7.8:	Komplexierung von Allylpalladiumchlorid mit 5BiPyDBSMA 116	114
Schema 7.9:	Vorschlag zur Herstellung des Oxazolinylpyridin-derivatisierten Methacrylats 128	119
Schema 7.10:	(A) Palladium(0)-katalysierter Brom-Cyanid-Austausch an 2-Bromchinolin 130 nach Sakamoto. ^[141] (B) Darstellung der Oxazolinylpyridinen 133 nach Bolm. ^[142]	119
Schema 7.11:	Darstellung von 5-(2-Cyanopyridyl)-dibenzosuberol 134	120
Schema 8.1:	Darstellung von Pd- <i>poly</i> -(3PyDBSMA) p98	121
Schema 8.2:	Palladium-katalysierte asymmetrische allylische Substitution mit p56 als Ligand.....	122
Schema 8.3:	Palladium-katalysierte asymmetrische allylische Substitution mit p59 als Ligand.....	123
Schema 8.4:	Darstellung der Bipyridin-derivatisierten Methacrylate 116a und 116b	124
Schema 8.5:	Gangselektive anionische Polymerisation von 5BiPyDBSMA 116b	124

Verzeichnis der Tabellen

Tabelle 4.1:	Anzahl der möglichen Stereoisomere eines Ar_2COR – Systems. ^[74]	35
Tabelle 4.2:	Abhängigkeit der Drehwertentwicklung gelöster Polymethacrylate von den Substituenten in der Seitenkette. ^[87]	49
Tabelle 4.3:	Drehwerte gelöster Polymethacrylate mit verbrückten und unverbrückten Aryl-Ringen.	50
Tabelle 4.4:	Abhängigkeit der Drehwertentwicklung gelöster Polymethacrylate von der Länge der Polymerkette.	52
Tabelle 4.5:	Entwicklung der Drehwerte von <i>poly</i> -(PPymTMA) p61 in Lösung. ^[99, 100]	53
Tabelle 4.6:	Stabilisierung des Drehwertes von gelösten Polymethacrylaten durch Copolymerisation. ^[87]	55
Tabelle 5.1:	Versuche zur Komplexierung von Rhodium mit monomerem und polymerem D2PyMA 52 .	59
Tabelle 5.2:	Versuche zur Komplexierung von Allylpalladiumchlorid-Dimer mit monomerem und polymerem D2PyMA 52 .	59
Tabelle 5.3:	Versuche zur Komplexierung von Palladiumacetat mit D2PyMA 52 .	61
Tabelle 5.4:	Gangselektive Polymerisation von 3PyDBSMA 56 .	62
Tabelle 5.5:	Allylische Substitution von Diphenylpropenylacetat 100 mit Dimethylmalonat (Schema 5.12) – Kontrollversuche.	73
Tabelle 5.6:	Allylische Substitution von Diphenylpropenylacetat 100 mit Dimethylmalonat (Schema 5.12) – Kontrollversuche.	75
Tabelle 5.7:	Allylische Substitution von Diphenylpropenylacetat 100 mit Dimethylmalonat (Schema 5.12) – D2PyMA 52 und <i>poly</i> -(D2PyMA) p52 als Ligand.	76
Tabelle 5.8:	Allylische Substitution von Diphenylpropenylacetat 100 mit Dimethylmalonat in CH_2Cl_2 (Schema 5.12) – 3PyDBSMA 56 und <i>poly</i> -(3PyDBSMA) p56 als Ligand.	77
Tabelle 5.9:	Gangselektive Polymerisation von D3PyMA 53 und 2PyDBSMA 55 .	80
Tabelle 5.10:	Allylische Substitution von Diphenylpropenylacetat 100 mit Dimethylmalonat in CH_2Cl_2 (Schema 5.12) – 2PyDBSMA 55 bzw. <i>poly</i> -(2PyDBSMA) p55 und D3PyMA 53 bzw. <i>poly</i> -(D3PyMA) p53 als Ligand.	85
Tabelle 6.1:	Allylische Substitution von Diphenylpropenylacetat 100 mit Dimethylmalonat in CH_2Cl_2 (Schema 5.12) – PB2PyMA 59 bzw. <i>poly</i> -(PB2PyMA) p59 als Ligand.	93
Tabelle 6.2:	Anionische gangselektive Copolymerisation von PB2PyMA 59 mit TrMA 41 .	95
Tabelle 6.3:	Allylische Substitution von Diphenylpropenylacetat 100 mit Dimethylmalonat in CH_2Cl_2 (Schema 5.12) – PB2PyMA-Copolymere p88 und p111 als Liganden.	104
Tabelle 7.1:	Allylische Substitution von Diphenylpropenylacetat 100 mit Dimethylmalonat in CH_2Cl_2 (Schema 5.12) – 5BiPyDBSMA 116b und <i>poly</i> -(5BiPyDBSMA) p116b als Liganden.	118

Abkürzungen und Akronyme

2PyDBSMA	2-Pyridyldibenzosuberylmethacrylat
3PyDBSMA	3-Pyridyldibenzosuberylmethacrylat
5BiPyDBSMA	5-(2,2'Bipyridyl)-dibenzosuberylmethacrylat
5BiPyDMA	5-(2,2'Bipyridyl)-diphenylmethacrylat
AAV	Allgemeine Arbeitsvorschrift
abs.	absolutiert
aliphat.	aliphatisch
aromat.	aromatisch
B	Benzol
ber.	berechnet
BHL	löslich in B/H = 1:1
BHU	unlöslich in B/H = 1:1
BiPy	2,2'-Bipyridin
BSA	<i>N,O</i> -Bistrimethylsilylacetamid
cod	Cycloocta-1,5-dien
cp	Cyclopenta-1,3-dien
d	Dublett
D2PyMA	Diphenyl-2-pyridylmethacrylat
D3PyMA	Diphenyl-3-pyridylmethacrylat
Da	Darmstadt
dba	Dibenzylidenaceton
DDB	2,3-Dimethoxy-1,4- <i>bis</i> -dimethylaminobutan
DC	Dünnschichtchromatographie
DCC	Dicyclohexylcarbodiimid
DMAP	Dimethylaminopyridin
DMEA	Dimethylethylamin
DPPA	1,3-Diphenylprop-2-enyl-3-acetat
dppf	Diphenylphosphinoferrocen
DPPM	1,3-Diphenylprop-2-enyl-3-malonat
DMSO	Dimethylsulfoxid
DP	Polymerisationsgrad (degree of polymerisation)
DPEDA	Diphenylethylendiamin
E	Ether
EE	Essigester
ee	Enantiomerenüberschuss
eq	Äquivalente
EXSY	Exchange spectroscopy
FILi	Fluorenyl-Lithium
gef.	gefunden
ges.	gesättigt
h	Stunden

H	Hexan
hfc	[3-(Hexafluoropropylhydroxymethylen)-(+)-camphorat]
HMBC	Heteronuclear multiple bond correlation
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
HSQC	Heteronuclear single-quantum coherence
Ini	Initiator
it	isotaktisch
konz.	konzentriert
LiAlH ₄	Lithiumaluminiumhydrid
Lit.	Literatur
m	Multiplett
Min.	Minuten
Mon	Monomer
MTBE	<i>tert</i> -Butylmethylether
MU	Methanol-unlöslich
Mz	Mainz
<i>n</i> BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
NOE	Nuclear Overhauser enhancement
NOESY	Nuclear Overhauser effect spectroscopy
OxPy	2-(OxazolinyI)-pyridin
PB2PyMA	Phenyl- <i>bis</i> -2-pyridylmethacrylat
PDBSMA	Phenyldibenzosuberylmethacrylat
PDI	Polydispersitätsindex
PE	Petrolether
Ph	Phenyl
PMMA	Polymethacrylsäuremethylester
PMP	2-Pyrrolidinomethylpyrrolidin
Py	Pyridyl
q	Quartett
quant.	quantitativ
<i>rac</i>	racemisch
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
s.	siehe
Schmp.	Schmelzpunkt
Sdp.	Siedepunkt
Sp	Sparte in
t	Triplett
<i>t</i> BuLi	<i>tert</i> -Butyllithium
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
TrMA	Triphenylmethylmethacrylat
vgl.	vergleiche
Z-	Benzyloxycarbonyl-

1 Einleitung

Stereoselektive Übergangsmetallkatalysen sind inzwischen für akademische und industrielle Synthesen außerordentlich wichtig. Dies wird z.B. dokumentiert durch die Verleihung des Chemie-Nobelpreises 2001 an W. S. Knowles, R. Noyori und K. B. Sharpless für ihre Beiträge zur Entwicklung katalytischer asymmetrischer Synthesen.^[1] Ein Grund für die enorme Bedeutung stereoselektiver Synthesen ist die stark wachsende Nachfrage nach enantiomerenreinen Substanzen, insbesondere in der Pharmaindustrie. Seit langem ist bekannt, dass Enantiomere einer chiralen Verbindung im Körper ganz unterschiedliche Wirkungen entfalten können (Abbildung 1.1). Beispielsweise riecht (*S*)-Carvon nach Kümmel, (*R*)-Carvon hingegen nach grüner Minze. Der Grund liegt in der chiral-enantiomerenreinen Natur biologischer Systeme, wodurch etwa für (*S*)- und (*R*)-konfiguriertes Carvon unterschiedliche Wechselwirkungen zu den chiralen Geruchsrezeptoren resultieren.

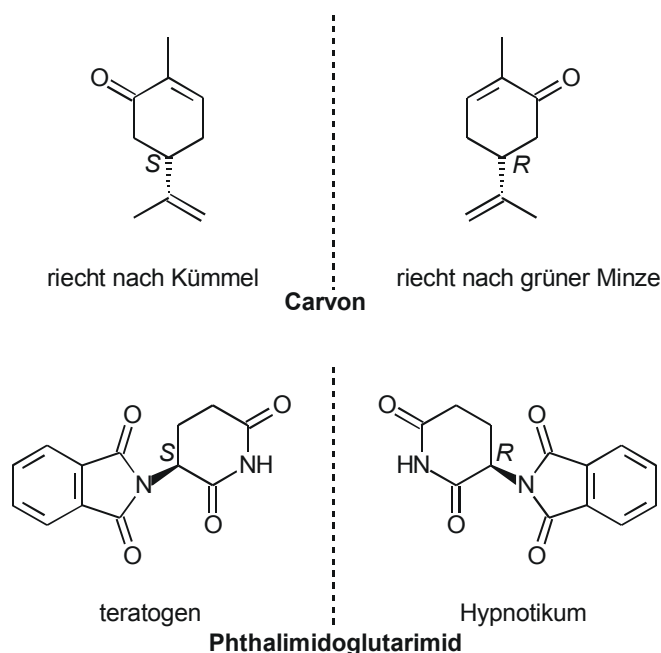


Abbildung 1.1: Beispiele für enantiomerenreine Verbindungen mit unterschiedlicher physiologischer Wirkung.

Bei chiralen Arzneimitteln können verschiedene biologische Aktivitäten der Enantiomere unerwünschte Nebenwirkungen verursachen. Ein besonders dramatisches Beispiel dafür ist wohl Thalidomid (Contergan[®]), welches schwangeren Frauen in den 60-er

Jahren als leicht verträgliches Schlafmittel verabreicht wurde (Abbildung 1.1). Während das (*R*)-konfigurierte Thalidomid als Hypnotikum wirkt, hat das (*S*)-Enantiomer stark teratogene Wirkung und führt zu embryonalen Missbildungen.

Solche Unterschiede in der biologischen Aktivität von zwei Enantiomeren eines Arzneimittels sind einer der Hauptgründe für den exponentiellen Anstieg des Anteils isomerenreiner Wirkstoffe am Gesamtumsatz pharmazeutischer Wirkstoffe in den letzten Jahren. Inzwischen werden über 50 % der 500 meistverkauften Medikamente enantiomerenrein hergestellt. Im Jahr 2000 lag der Gesamtumsatz erstmals über 100 Mrd. US-\$ und machte 32 % des Marktanteils aus.^[2, 3] Die Wichtigkeit und der Entwicklungsbedarf enantioselektiver Synthesemethoden in der Chemie zeichnen sich daran deutlich ab.

Eine besondere Bedeutung, insbesondere aus Sicht der Atom-Ökonomie, kommt den asymmetrischen Katalysereaktionen zu. Im Gegensatz zu anderen Methoden zur Gewinnung enantiomerenreiner Verbindungen, wie (kinetischen) Racematspaltungen oder auxiliarkontrollierten Synthesen, kann im Idealfall mit einer winzigen Menge des chiralen Hilfsstoffes eine große Menge enantiomerenreines Produkt hergestellt werden. Außerdem sind keine zusätzlichen Reaktionsstufen zur Anknüpfung und Abtrennung des chiralen Hilfsstoffes notwendig.

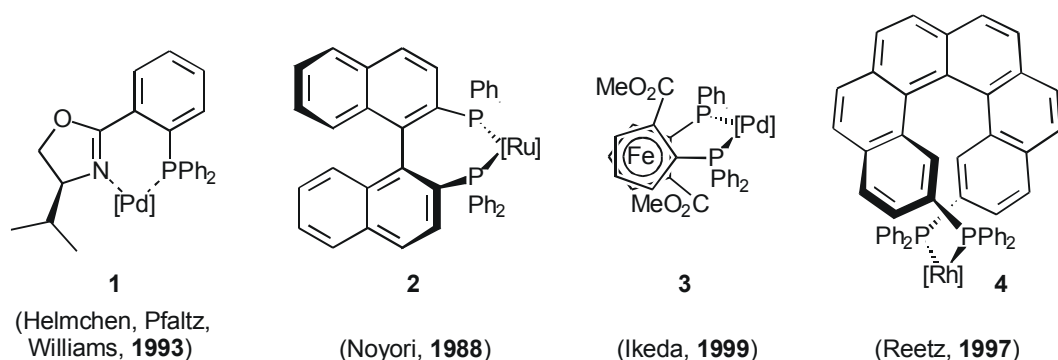


Abbildung 1.2: Beispiele für Komplexe mit Liganden mit zentraler, axialer, planarer und helikaler Chiralität.

Am besten erforscht sind enantioselektive Metallkatalysatoren, bei denen ein katalytisch aktives Metall von chiralen Liganden komplexiert wird. Der stereogene Reaktionsschritt findet üblicherweise nach Koordination des Substrates an das Metallzentrum in dessen Ligandensphäre statt, so dass die chiralen Liganden für die Auswahl stereoheterotoger Elemente verantwortlich sind (chirale Tasche). Dabei wird die zentrale **1**, axiale **2**,

planare **3** oder helikale **4** Chiralität der Liganden (bzw. eine Kombinationen dieser Chiralitätselemente) auf das Produkt übertragen (Abbildung 1.2). Nach Ablösen des Katalysators vom Produkt können sich dann weitere Katalysezyklen anschließen.

Trotz beachtlicher Fortschritte auf diesem Gebiet^[4, 5] ist die Zahl wirklich brauchbarer, allgemein einsetzbarer katalytischer Verfahren immer noch beschränkt. Als problematisch erweisen sich insbesondere Enantioselektivität und Substrattoleranz des Katalysators. Die bei ungenügender asymmetrischer Induktion (Enantiomerenüberschuss im Produkt < 99 %) entstandenen teiltracemischen Gemische lassen sich naturgemäß nur schwer trennen. Aber auch bei ausreichender Enantioselektivität ist die konstitutionelle Breite oft ein Problem. Es besteht daher weiterhin großer Bedarf, bestehende Katalysesysteme zu optimieren und nach neuartigen Katalysatoren zu suchen. Dabei können die Aufklärung von Struktur und Wirkungsweise der Katalysatoren sowie die Entwicklung allgemeiner Prinzipien für ein rationales Ligandendesign dazu beitragen, diese Ziele schneller zu erreichen.

Ein grundsätzliches Problem bei der Verwendung niedermolekularer Metallkatalysatoren für die Wirkstoffsynthese ist die oftmals schwierige vollständige Abtrennung des wertvollen (und teilweise giftigen) chiralen Katalysators. In letzter Zeit ist daher unter anderem der Einsatz löslicher *polymerer* Katalysatoren Gegenstand zahlreicher Untersuchungen.^[6] Dadurch können Reaktionen einerseits im homogenen Medium unter Beibehaltung aller damit verbundenen kinetischen und analytischen Vorteile durchgeführt werden. Gleichzeitig wird eine unproblematische Abtrennung (und eventuelle Rückgewinnung) des Katalysators durch Ausfällen oder Ultrafiltration gewährleistet. Außerdem besteht die Möglichkeit einer kontinuierlichen Reaktionsführung, etwa in Membranreaktoren.

In der Literatur sind mehrere Verfahren beschrieben, um chirale polymere Katalysatoren zu erhalten. Der klassische Ansatz besteht in der Anknüpfung niedermolekularer katalytisch aktiver, chiraler Bausteine an lösliche „random-coil“-Polymere.^[7] Dabei können von einer Polymerkette entweder mehrere Metallatome komplexiert werden oder aber jede Polymerkette bindet nur ein einziges Metallatom. Im ersten Fall sind die Mikroumgebungen an den katalytisch aktiven Einheiten durch unterschiedliche Konfiguration und/oder Konformation entlang der Polymerkette nicht einheitlich. Dies kann sich bei asymmetrischen Synthesen negativ auf Ausbeuten und

Enantioselektivitäten auswirken.^[6, 8] Im zweiten Fall umgeht man dieses Problem. So konnten beispielsweise K. Janda und C. Bolm mit terminal an lösliches MeO-PEG (MeO-Polyethylenglykol) gebundenen Dihydrochinin- (DHQD) Katalysatoren bei asymmetrischen Sharpless-Dihydroxylierungen annähernd die Ausbeuten und Enantioselektivitäten der monomeren Systeme erreichen.^[7, 9] Der größte Nachteil dieser Systeme ist die – auf die Masse des Katalysators bezogene – geringe Dichte an reaktiven Zentren.

Um polymere Katalysatoren mit höherer Belegung *und* identischen Mikroumgebungen der katalytisch aktiven Zentren zu erhalten, müssen stereoreguläre Polymere synthetisiert werden. Die naheliegendste Methode dazu besteht in der Polymerisation enantiomerenreiner Monomere. Pu et al. entwickelten etwa stereoreguläre Polybinaphthole mit definierter Mikroumgebung der Katalysezentren (Abbildung 1.3) und verwendeten sie erfolgreich in verschiedenen asymmetrischen Katalysen.^[6, 10-12] Allerdings können bei diesem Konzept asymmetrische Induktionen durch die planare Chiralität der Binaphthole und durch eine eventuell auftretende Überstruktur des polymeren Katalysators nicht getrennt untersucht und optimiert werden. Darüber hinaus entbindet dieses Verfahren nicht von der Notwendigkeit, die Monomere enantiomerenrein herzustellen.

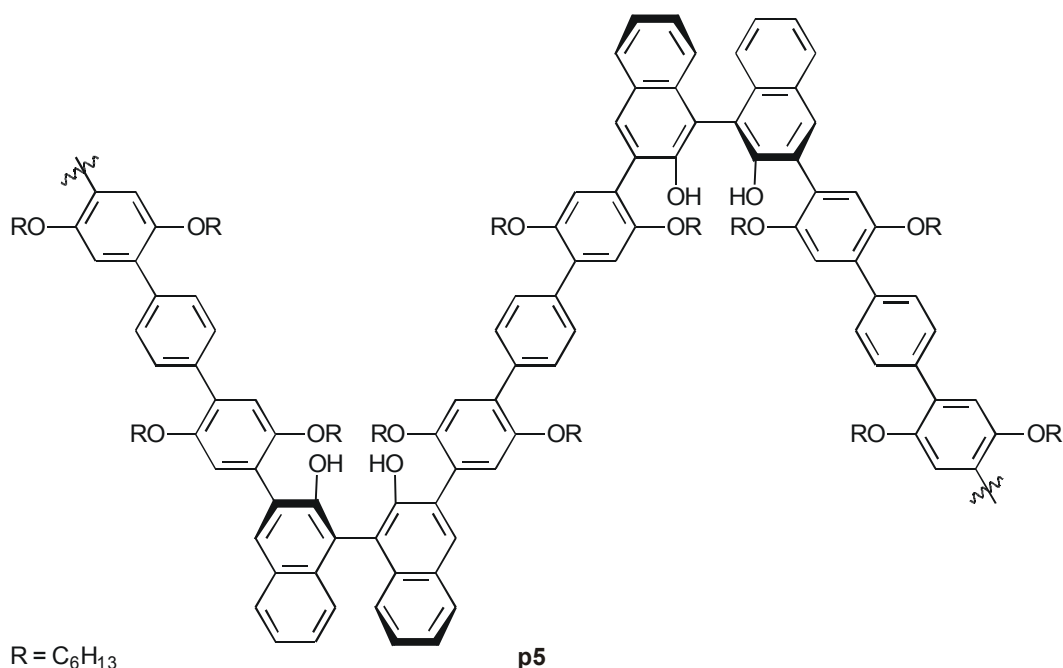
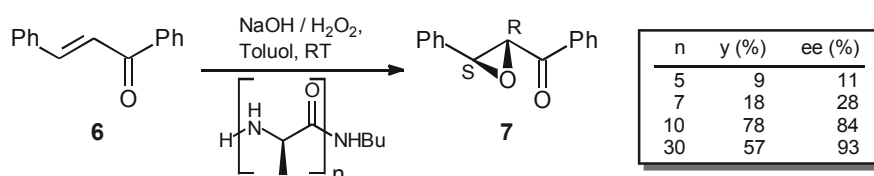


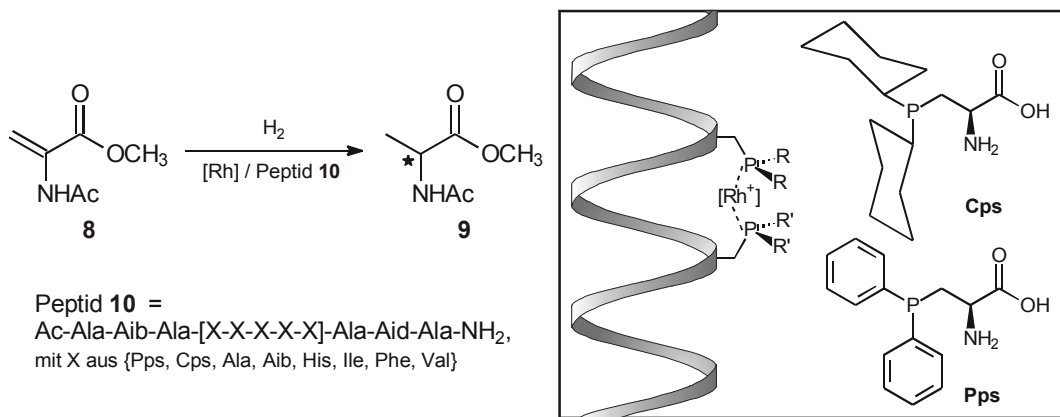
Abbildung 1.3: Beispiel eines Binaphthyl-basierten Polyarylens nach Pu.^[10]

Dass aber gerade die Überstruktur des polymeren Liganden einen entscheidenden Einfluss auf die asymmetrische Induktion haben kann, wird an den Arbeiten von Julia et al. deutlich (Schema 1.1). Sie setzten *poly*-(*S*)-Alanine mit unterschiedlicher Kettenlänge als Katalysatoren in asymmetrischen Epoxidierungen von *trans*-Chalcon **6** ein.^[13] Auffällig ist der Anstieg der katalytischen Aktivität und der Enantioselektivität beim Übergang vom Heptapeptid (18 % Ausbeute, 28 % *ee*) zum Decapeptid (78 % Ausbeute, 84 % *ee*). Dies wird mit unterschiedlichen Sekundärstrukturen der Peptid-Liganden begründet. Denn ab einer Kettenlänge von $n=10$ liegt Polyalanin als stabile α -Helix vor, während bei kürzeren Kettenlängen die β -Konformation überwiegt.^[14] Da die Absolutkonfiguration der Aminosäuren in allen Peptiden gleich ist, muss die helikale Überstruktur hier sogar einen größeren Einfluss auf die asymmetrische Induktion haben als die Zentrochiralität. Der größte Nachteil dieses Katalysesystems ist die sehr begrenzte Anwendungsbreite.



Schema 1.1: Asymmetrische Epoxidierung von *trans*-Chalcon **6** mit *poly*-(*S*)-Alaninen als Katalysator.^[13]

Die Möglichkeit, helikale Chiralität von Peptiden zur asymmetrischen Induktion zu nutzen und gleichzeitig mehr Variationsmöglichkeiten zu haben, bieten die von Gilbertson et al. synthetisierten phosphanmodifizierten Oligopeptide (Schema 1.2).^[15] Neben der Chance zur Komplexierung unterschiedlicher Metalle lässt sich durch Verwendung unterschiedlicher Aminosäuren in verschiedenen Positionen die Ligandensphäre des Metalls (Abstand der Phosphor-Atome und sterische Abschirmung) gezielt beeinflussen. Bei Einsatz von 64 verschiedenen Rhodium-Komplexen als Katalysatoren in der asymmetrischen Hydrierung von Methyl-2-acetamidoacrylat **8** waren die Enantioselektivitäten jedoch mit allen Liganden äußerst moderat (max. 18 % *ee*). Dieses Ergebnis lässt vermuten, dass sich die stereogenen Zentren sowohl untereinander als auch mit der helikalen Chiralität kontraproduktiv beeinflussen können.



Schema 1.2: Asymmetrische Hydrierung mit Rhodium-Komplexen phosphanmodifizierter Dodecapeptide als Katalysator.

Die obigen Beispiele zeigen erstens, dass die Überstruktur polymerer Liganden einen dominierenden Einfluss auf die Enantioselektivität des entsprechenden Katalysators haben kann. Zweitens ist es bei Polymeren mit unterschiedlichen Chiralitätselementen offensichtlich sehr schwierig, die Auswirkungen der verschiedenen Elemente auf eine asymmetrische Induktion vorherzusagen. Genau dies wäre aber im Hinblick auf ein rationales Ligandendesign wünschenswert.

Daher wurde im Arbeitskreis von Prof. Dr. M. Reggelin die Idee entwickelt, polymere Liganden zu synthetisieren, die allein aufgrund ihrer helikalen Sekundärstruktur chiral sind.

Enthält dabei jede Monomer-Einheit ein Donor-Atom und ist die Überstruktur konfigurationsstabil, könnte man nach Komplexieren eines Übergangsmetalls einen polymeren Katalysator mit vielen Katalysezentren in einheitlichen Mikroumgebungen (*stereoregulärer multiple-site Katalysator*) erhalten.

Da bei diesem Katalysatorsystem eine asymmetrische Induktion nur durch die helikal-chirale Struktur des Polymers beeinflusst wird, könnte außerdem die Entwicklung und Optimierung neuer Katalysatorsysteme im Sinne eines rationalen Ligandendesigns vereinfacht werden. Denn die Gesamtstruktur solcher modular aufgebauter polymerer Liganden wird nur durch die Struktur der Repetiereinheiten und die Polymerisationsbedingungen bestimmt. Somit wird das Problem des Designs neuer *chiraler* Liganden reduziert auf die Synthese neuer *achiraler* Monomer-Bausteine (deren Struktur leicht variiert werden kann) und auf deren anschließende Verknüpfung in einem einzigen asymmetrischen Polymerisationsschritt unter Etablierung der helikalen Überstruktur.

Bei monomeren Liganden hingegen erfordert jede Umstrukturierung mit dem Ziel, alternative Orte im Strukturraum aufzusuchen, Eingriffe in die Konstitution oder Konformation des Liganden. Das zieht in der Regel die Entwicklung einer völlig neuen Verbindung und somit einen hohen präparativen Aufwand nach sich.

Insofern könnte bei Verwendung polymerer Liganden durch Ausnutzen von polymerspezifischen Eigenschaften auch ein neuer *Qualitätssprung für die Entwicklung und Optimierung von Katalysatorsystemen* erreicht werden.

Die einzige Untersuchung zum Einsatz von helikal-chiralen Liganden ohne weitere Chiralitätselemente in der asymmetrischen Übergangsmetallkatalyse stammt von Melanie Schultz.^[16] Im Rahmen ihrer Dissertation untersuchte sie die Verwendung von Übergangsmetallkomplexen Phosphan-derivatisierter helikal-chiraler Polymethacrylate (Abbildung 1.4) in asymmetrischen Hydrierungen sowie in asymmetrischen allylischen Substitutionen. Die Reaktionsprodukte der Katalysen konnten jedoch nur racemisch oder mit äußerst geringen Enantiomerenüberschüssen (<5 % *ee*) isoliert werden. Die Ergebnisse zeigen somit lediglich die prinzipielle Eignung dieser Polymerklasse als Liganden für katalytisch aktive Übergangsmetallkomplexe. Ob durch die helikale Struktur signifikante Enantiomerenüberschüsse in den Produkten induziert werden können, war bisher nicht bekannt.

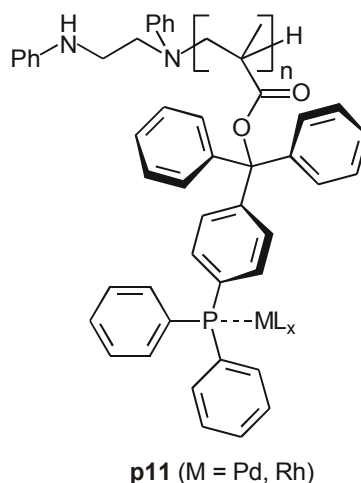


Abbildung 1.4: Übergangsmetallkomplexe des phosphanmodifizierten Polymethacrylats **p11**.

2 Zielsetzung

Die Verwendung von helikalen Polymeren ohne weitere Chiralitätselemente als chirale multiple-site-Liganden in der asymmetrischen Übergangsmetallkatalyse war zu Beginn dieser Untersuchungen in der Literatur noch nicht beschrieben. Die Konzipierung, Entwicklung und Synthese dieser Liganden, ihre Verwendung zur Darstellung von Metallkomplexen, sowie der Einsatz dieser Komplexe als chirale Katalysatoren in C-C-Verknüpfungsreaktionen stellte daher eine konzeptionell völlig neue Herangehensweise an die Probleme und Aufgaben der asymmetrischen Katalyse dar.

Da diese Arbeit größtenteils parallel zu der Dissertation von M. Schultz über phosphan-modifizierte Polymethacrylate durchgeführt wurde, spielten Polymethacrylate mit Stickstoff-Donor-Atomen und deren Eignung als chirale Liganden die zentrale Rolle.

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Synthese von Polymethacrylaten mit Stickstoff-Donoratom in der Seitenkette, die nur aufgrund ihrer helikalen Überstruktur chiral sind. Mit diesen Polymeren sollten Übergangsmetalle komplexiert und die hergestellten Komplexe charakterisiert werden. Außerdem sollten die polymeren Metallkomplexe als chirale Katalysatoren in asymmetrischen Reaktionen verwendet werden.

3 Synthetische helikal-chirale Polymere

Es sind verschiedene Klassen von Polymeren bekannt, die in Lösung eine stabile, einhändig-helikale Konformation einnehmen. Damit sie in dieser Arbeit als chirale Liganden in Übergangsmetallkatalysen genutzt werden können, müssen sie allerdings eine Reihe weiterer Voraussetzungen erfüllen:

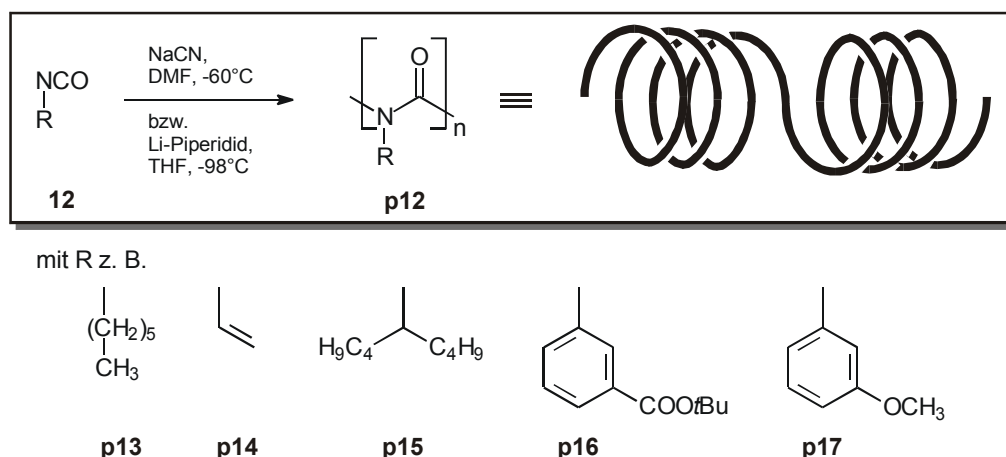
- Einfache Synthese von Polymeren mit konstitutionell unterschiedlichen Seitenketten, möglichst mit Donor-Atomen.
- Gute Löslichkeit in üblichen organischen Lösungsmitteln wie z. B. THF, Dichlormethan.
- Möglichst keine Chiralitätselemente neben der helikalen Überstruktur.

Darüber hinaus wären Kenntnisse über unterschiedliche Wechselwirkungen der jeweiligen Polymere mit den Enantiomeren einer chiralen Verbindung (z. B. durch Einsatz als chirale stationäre Phasen in Chromatographie-Säulen) vorteilhaft.

Die obigen Bedingungen werden von verschiedenen synthetischen Polymeren mit organischem Rückgrat in unterschiedlichem Ausmaß erfüllt. In diesem Kapitel werden die wichtigsten Klassen derartiger Polymere beschrieben. Anhand der obigen Kriterien wird ihre Eignung für die Verwendung als chirale Übergangsmetall-Liganden in dieser Arbeit diskutiert.

3.1 Polyisocyanate

Isocyanate können mit Hilfe anionischer Initiatoren wie NaCN oder Organolithium-Verbindungen polymerisiert werden (Schema 3.1). Die so erhaltenen Polymere haben die Struktur von Nylon-1 **p12** und liegen in Lösung in Form einer dynamischen Helix vor.^[17] Dabei koexistieren links- und rechtshändige Anteile, die durch Umkehrpunkte („reversal points“) voneinander getrennt werden. Die Anzahl der Umkehrpunkte pro Polymerstrang ist thermodynamisch bestimmt, aber aufgrund der sehr langen Persistenzlänge von etwa 40 nm relativ gering.^[18]



Schema 3.1: Anionische Polymerisation achiraler Isocyanate.

Um eine Vorzugskonformation der Polymere zu induzieren, benötigt man stereogene Elemente in den Seitenketten der Isocyanate wie etwa in **p18** oder **p19** (Abbildung 3.1). Aufgrund ausgeprägter Kooperativität entlang des Rückgrats kann aber auch durch Copolymerisation von chiralen und achiralen Isocyanaten ein Überschuss an einhändiger Helix erzeugt werden (sergeant-and-soldier Prinzip).^[19, 20] Bei solchen Polymeren wird die Vorzugskonformation von dem kleinen Anteil des chiralen Monomers bestimmt und somit die im Polymer enthaltene Zentrochiralität „verdünnt“. Beispielsweise hat das statistische Copolymer **p20** ($x:y = 15:85$, $[\alpha]_D^{25} = -480$) mit nur 15 % enantiomerenreinem (*R*)-2,6-Dimethylheptylisocyanat **19** annähernd die gleiche optische Aktivität wie das Homopolymer **p19** ($[\alpha]_D^{25} = -500$).^[20]

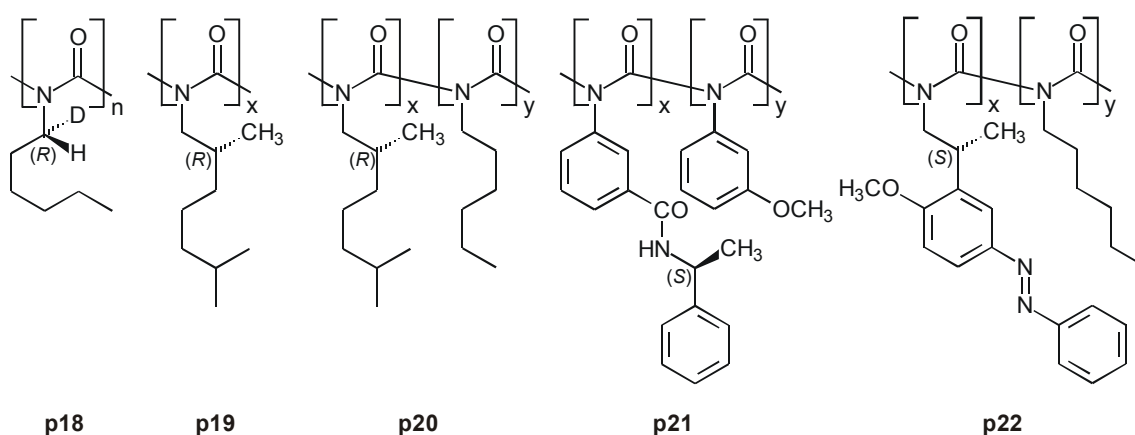


Abbildung 3.1: Beispiele für helikal-chirale Poly-Alkylisocyanate.

Die starken kooperativen Effekte lassen sich beispielsweise auch ausnutzen, um den Helix-Sinn der Polymere durch Temperatur,^[21] chirale Lösungsmittel,^[22] zirkular

polarisiertes Licht^[23] oder über Doppelbindungs-Konfigurationen^[24] zu kontrollieren. In dem statistischen Copolymer **p22** (x:y = 8:92) etwa kann durch eine gezielte photoinduzierte *cis-trans*-Isomerisierung der Azogruppe der Helix-Sinn reversibel invertiert werden.^[24]

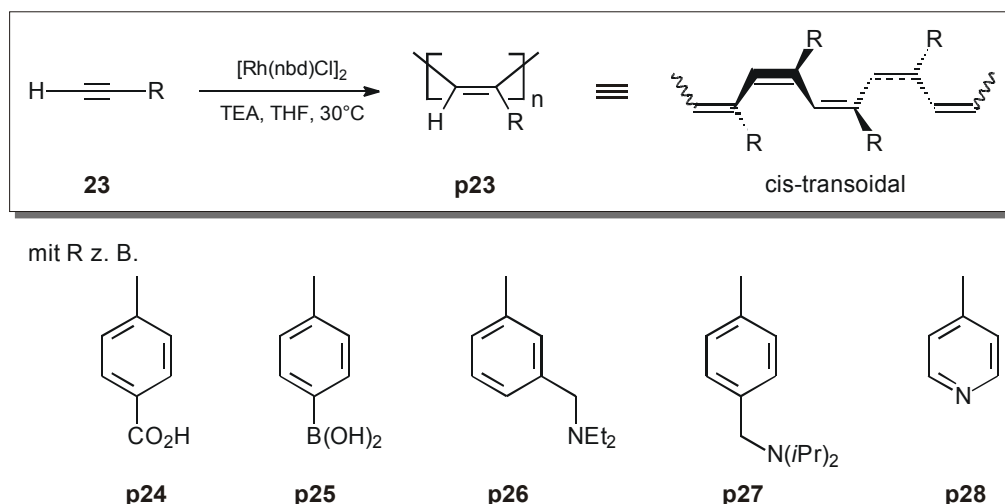
Mit Hilfe des sergeant-and-soldier-Prinzips ist es außerdem gelungen, eine Vielzahl unterschiedlicher, konformationsstabiler einhändig-helikaler Polymere aus achiralen Isocyanaten mit Alkyl- oder Arylseitenketten zu synthetisieren. Die Polymere können Donor-Atome wie z. B. Sauerstoff in der Seitenkette enthalten und sind üblicherweise in Lösungsmitteln wie THF oder CHCl₃ löslich. Allerdings sind bislang keine längerkettigen einhändig-helikalen Polyisocyanate bekannt, die ganz ohne Chiralitätselemente in den Seitenketten auskommen.

Dass mit Polyisocyanaten die Enantiomere von chiralen Verbindungen unterschieden werden können, wurde mit einem helikal-chiralen Copolymer des Methoxyphenylisocyanats **17** nachgewiesen: in ¹H-NMR-spektroskopischen Experimenten von Lösungen des Polymers **p21** mit racemischem BINOL bzw. racemischer Mandelsäure unterscheiden sich die Verschiebungen der entsprechenden OH-Signale der jeweiligen Enantiomere.^[25]

Die Konstruktion von helikal-chiralen Katalysatoren unter Verwendung dieser Polymerklasse ist daher Gegenstand eines weiteren Projektes im Arbeitskreis Reggelin. Die vorliegende Arbeit konzentriert sich jedoch auf einen Typ, der ganz ohne Zentrochiralität in den Monomeren auskommt. Vier Polymerklassen, die dafür in Frage kommen, werden im Folgenden näher beschrieben.

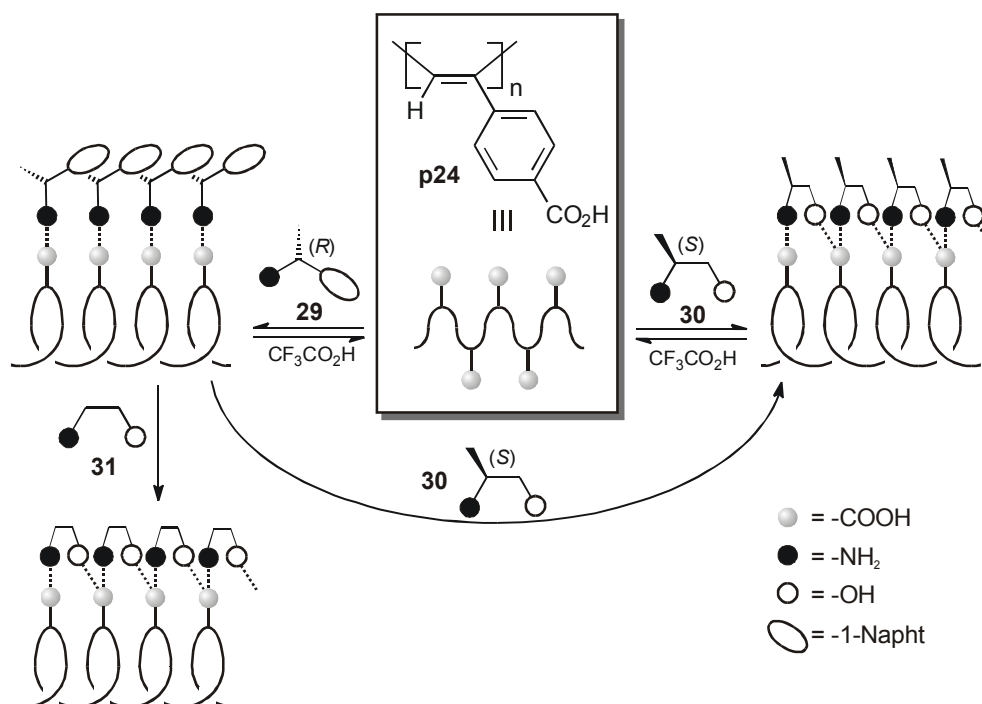
3.2 Polyacetylene

Durch Rhodium-katalysierte Polymerisation von terminalen Arylacetylenen erhält man stereoreguläre, *cis-transoidale* Polyacetylene (Schema 3.2).^[26] Auch diese Polymere liegen in Lösung als dynamische Helices vor.



Schema 3.2: Rhodium-katalysierte Polymerisation achiraler Polyacetylene.

Eine Vorzugskonformation der Helix wird hier üblicherweise durch Zugabe eines chiralen Hilfsstoffes induziert (Schema 3.3).



Schema 3.3: Induktion und Speicherung von Helikalität im *Poly*-((4-carboxyphenyl)-acetylen) **p24**.^[27]

Gibt man beispielsweise zu dem Carboxyl-derivatisierten Polyacetylen **p24** ein chirales Amin wie *(R)*-**29**, kann durch Säure-Base-Wechselwirkung eine einhändige Helix induziert werden.^[28] Das Polymer wird optisch aktiv und man beobachtet einen „induzierten zirkularen Dichroismus“ (ICD). Durch Zugabe von Trifluoressigsäure

racemisiert die helikale Konformation, da das chirale Amin wieder verdrängt wird.^[27] Durch Substitution von (*R*)-**29** durch den chiralen Aminoalkohol (*S*)-**30** kann man hingegen die Gangrichtung der Helix invertieren.^[27] Noch interessanter ist, dass durch Zugabe von achiralen Aminoalkoholen wie z. B. **31** die helikale Überstruktur gespeichert werden kann. Die Intensität des ICD-Signals in DMSO ist dabei zunächst etwas geringer (87 %) als das der Helix mit chiralem (*R*)-**29** als Partner, steigt aber dann langsam an und erreicht nach ca. 13 Tagen wieder annähernd den Ursprungswert.^[27] Die Helix „repariert sich also selbst“ und bleibt anschließend über einen langen Zeitraum (> 3 Monate) in Lösung stabil. Auf diese Weise kann man einhändig-helikale Polyacetylene ohne zusätzliche Chiralitätselemente erhalten.

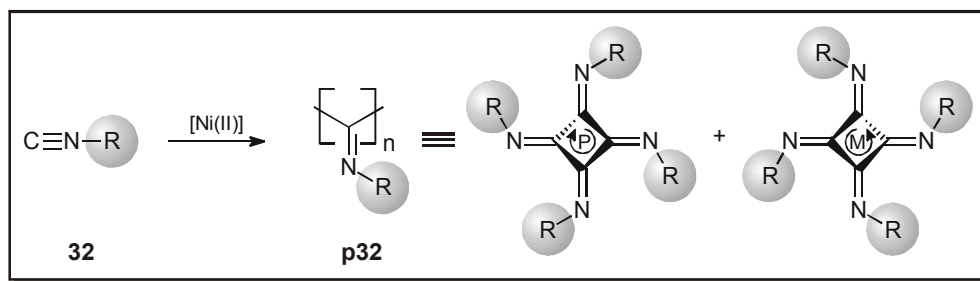
Bei einem Einsatz der Polyacetylene als polymere Liganden könnte man diese Effekte folgendermaßen nutzen: Durch Komplexierung eines chiral ligandierten Metalls wird eine Vorzugskonformation der Helix induziert und die chiralen (monomeren) Liganden werden anschließend durch achirale verdrängt. So würde man polymere Komplexe mit der helikalen Überstruktur als einziger Chiralitätsquelle erhalten. Dies wurde bislang nicht versucht. Die Überlegung zeigt aber, dass sich auch mit diesem Polymertyp interessante Möglichkeiten ergeben, zumal man aus dem Einsatz von Polyacetylenen als chirale stationäre Phasen weiß, dass durch die helikale Konformation Enantiomere einer chiralen Verbindung differenziert werden können.^[29]

Allerdings sind bislang nur wenige Polyacetylene mit einer für eine einhändige Helix-Konformation notwendige stereoreguläre *cis-transoidale* Struktur des Rückgrats^[26] bekannt. Beispielsweise ist das als möglicher Ligand interessante Pyridyl-Derivat **p28** nicht stereoregulär und kann daher keine einhändig-helikale Struktur einnehmen.^[26] Bei Polyacetylenen mit einer geeigneten Rückgrat-Struktur ist weiterhin die Suche nach geeigneten chiralen Hilfsstoffen oft problematisch, da das Ausmaß der Induktion einer Vorzugskonformation stark abhängig ist von deren Struktur.^[30] Viele der Polymere sind außerdem erst nach Zugabe eines chiralen Hilfsstoffes und Ausbildung einer einhändig-helikalen Struktur in üblichen organischen Lösungsmitteln wie THF oder CHCl₃ löslich.^[26]

Bei Verwendung von Polyacetylenen als potentielle helikal-chirale Liganden wäre somit viel Optimierungsarbeit notwendig. Trotz der interessanten Möglichkeiten wurde diese Polymerklasse daher bisher nicht verwendet.

3.3 Polyisocyanide

Eine weitere Polymerklasse mit optischer Aktivität, die ausschließlich auf ihre helikale Überstruktur zurückzuführen ist, ist die der Polyisocyanide (oder Polyiminomethylene) mit achiralen und sterisch anspruchsvollen Seitenketten.^[31] Durch Polymerisation mit Nickel(II)-Salzen und anschließender chromatographischer Enantiomerentrennung konnten beispielsweise einhändig-helikale *Poly-(tert-butyisocyanid)e* (**p32** mit R = *t*-Bu) hergestellt werden (Schema 3.4).^[32] Diese Polymere besitzen eine 4/1-helikale Konformation und sind optisch aktiv. Beispielsweise hat (+)-**p32** (R = *t*-Bu), dem aufgrund von Untersuchungen der CD-Spektren eine *M*-Helix zugeordnet wurde, einen Drehwert von $[\alpha]_{578}^{20} = +56$.^[32]



Schema 3.4: Ni(II)-katalysierte Polymerisation von sterisch anspruchsvollen Isocyaniden.

Neben *tert*-Butyisocyanid (**32** mit R = *t*-Bu) wurde eine Vielzahl weiterer achiraler und chiraler Isocyanide polymerisiert, wobei unterschiedliche funktionelle Gruppen in den Seitenketten toleriert wurden (vgl. Abbildung 3.2).^[33] Als problematisch erwies sich allerdings die Herstellung von Polyisocyaniden mit perfekt einhändig-helikaler Konformation. Für die meisten dieser Polyisocyanide ist eine Trennung der Helices mit Hilfe chiraler Chromatographie-Säulen nicht möglich. Auch durch andere Methoden, wie die Verwendung von chiralen Ni(II)-Komplexen, von chiralen Initiatoren oder von chiralen Comonomeren, konnten bislang keine einhändig-helikalen Polymere synthetisiert werden.^[34, 35] So sind beispielsweise die Homopolymere **p33** - **p35** optisch inaktiv. Die bislang einzige zuverlässige Methode zur Herstellung einhändig-helikaler Polymere achiraler Isocyanide ist die im Jahr 2000 vorgestellte gangselektive (screw-sense-selective, sss) Blockcopolymerisation, bei der die Polymerisation des achiralen Monomers von dem einhändig-helikalen Polymer eines chiralen Isocyanids initiiert wird.^[36] Sie ist aber nur bei sterisch sehr anspruchsvollen Seitengruppen wie in **p36**

anwendbar, da schon die Helix-Struktur von Polymeren wie **p37** in Lösung nicht mehr stabil ist.

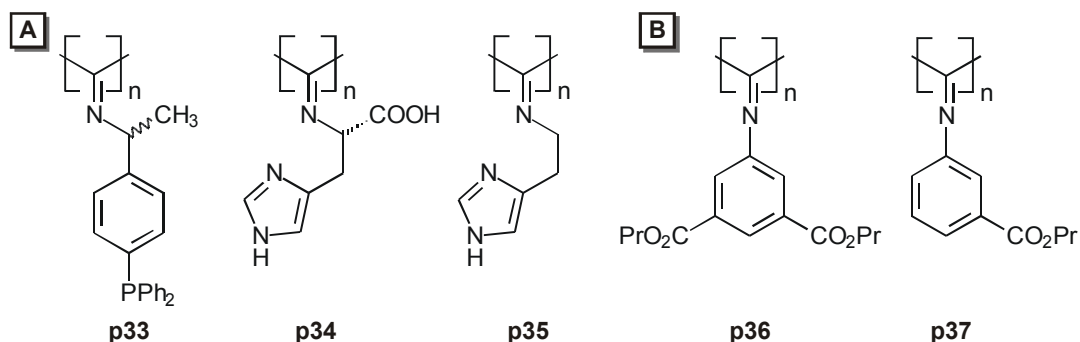


Abbildung 3.2: (A) Polyisocyanide mit Donor-Atomen in der Seitenkette, (B) Durch gangselektive Polymerisation hergestellte Polyisocyanide.

Mit helikalen Polyisocyaniden können Enantiomere differenziert werden. Dies zeigt die erfolgreiche Verwendung von *Poly-(tert-butyl-isocyanid)* (**p32** mit $\text{R} = t\text{-Bu}$) als chirale stationäre Phase in Chromatographie-Säulen.^[37] Literaturbekannt sind außerdem Rhodium(I)-Komplexe des Phosphan-derivatisierten Polyisocyanids **p33** und der Einsatz dieser Komplexe als Hydrierungskatalysator.^[38-40] Da **p33** allerdings nicht optisch aktiv ist, wurden keine asymmetrischen Hydrierungen untersucht. Ob man mit modifizierten Systemen, die Polyisocyanide mit einhändig-helikaler Struktur enthalten, asymmetrische Induktionen in Katalysereaktionen erhalten kann, ist bislang nicht bekannt.

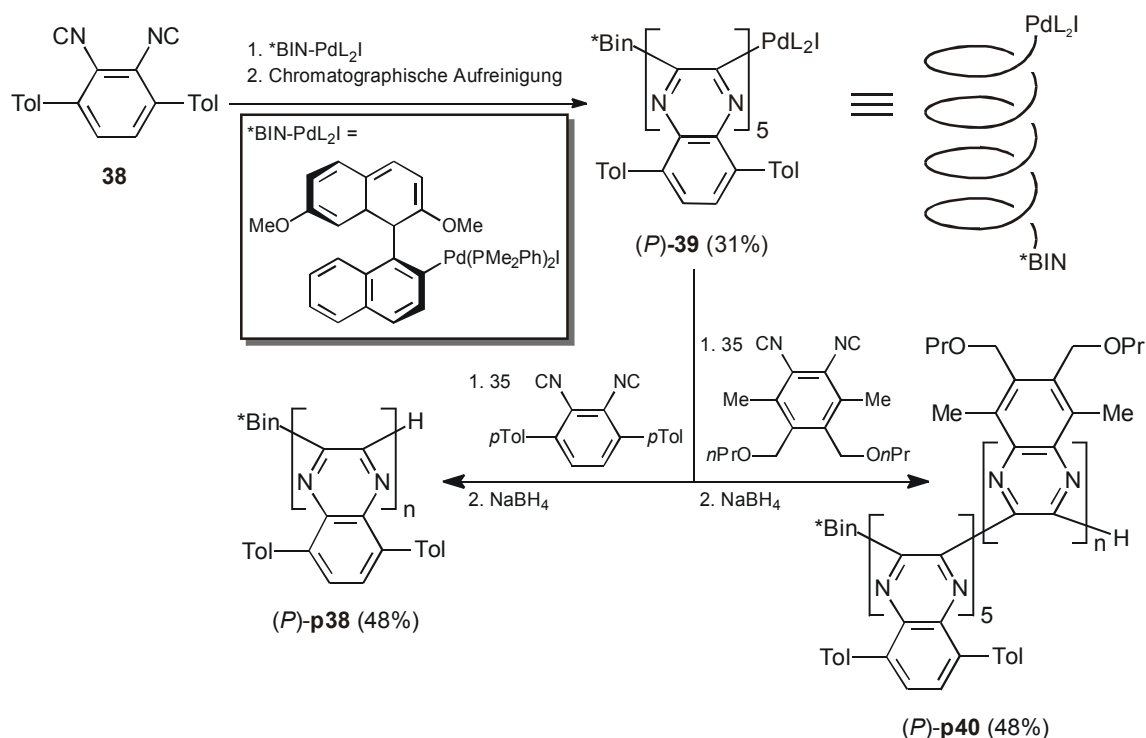
Nach den obigen Betrachtungen sollte die Entwicklung von solchen Systemen zwar möglich sein, erscheint aber aufgrund der problematischen gangselektiven Polymerisation schwierig.

3.4 Polychinoxaline

Eine mit den Polyisocyaniden eng verwandte Klasse sind die Polychinoxaline oder Polycarbodiimide. Sie können durch lebende aromatisierende Polymerisation substituierter 1,2-Diisocyanobenzole wie z. B. **38** mit einem chiralen Organopalladium-Initiator hergestellt werden (Schema 3.5).^[41] Als beste chirale Palladium-Liganden erwiesen sich bislang enantiomerenreine Binaphthyl- oder auch Imidazol-Derivate.^[41, 42] Um wirklich einhändig-helikale Polymere wie **p38** zu erhalten, muss man allerdings die isomerenreinen Organopalladiumverbindung eines Pentamers wie z. B. **39** isolieren und diese als Initiator für die weitere Polymerisation verwenden. Solche Pentamere lassen

sich auch als Initiatoren für die Blockcopolymerisation mit anderen 1,2-Diisocyaniden zu einhändig-helikalen Polymeren wie beispielsweise **p40** einsetzen (Schema 3.5).

In jedem Fall bleibt der chirale Ligand nach der Reaktion als Endgruppe im Polymer. Da man bei großen Kettenlängen die Endgruppen jedoch vernachlässigen kann, wird die optische Aktivität dieser Polymere durch die helikale Sekundärstruktur dominiert. Bei geeigneter Endgruppe und einem sterisch anspruchsvollen 1,2-Diisocyanobenzol als Monomer ist die helikale Struktur über einen langen Zeitraum selbst bei 80°C in Benzol stabil.^[41] Diese Polymerklasse bildet somit extrem starre Helices aus.



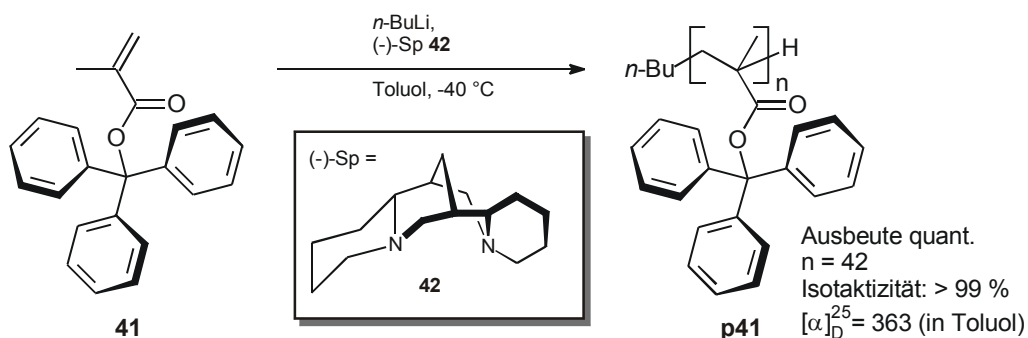
Schema 3.5: Gangselektive Polymerisation von 1,2-Diisocyanobenzolen.^[41]

Die konstitutionelle Breite der bislang untersuchten Polychinoxaline ist allerdings eher begrenzt. Die Variation der Chinoxaline beschränkt sich im Wesentlichen auf unterschiedliche Alkyl- oder Ether-Reste als Aryl-Substituenten. Außerdem ist nicht bekannt, ob über die Stickstoff-Atome der Chinoxalin-Gruppen oder durch Donor-Atome in den Aryl-Substituenten Übergangsmetalle komplexiert werden können. Kenntnisse über unterschiedliche Wechselwirkungen mit Enantiomeren einer chiralen Verbindung sind ebenfalls nicht vorhanden. Daher wäre die Verwendung dieser Polymere als potentielle helikal-chirale Liganden mit viel Optimierungsarbeit verbunden.

3.5 Polymethacrylate

Eine vierte Substanzklasse, die auch in Abwesenheit von Seitenkettenchiralität Polymere mit konformationsstabilen Helix-Strukturen liefern kann, ist die der sterisch überfrachteten Methacrylsäureester.^[43, 44] Sie können durch lebende, anionische Polymerisation mit einem chiralen Basenpaar hergestellt werden. Als erster Vertreter dieser Polymerklasse wurde Tritylmethacrylat (TrMA, **41**) mit einem Gemisch aus *n*-Butyllithium und (-)-Sparteine ((-)-Sp) **42** als chiralem Liganden zu einem rein isotaktischen Polymer **p41** mit hohem Drehwert polymerisiert (Schema 3.6).^[45]

Die hohe optische Aktivität ist eine alleinige Folge der stabilen helikalen Konformation, die durch sterische Repulsion der Tritylgruppen in isotaktischem **p41** hervorgerufen wird. Der chirale Ligand wird nach der Polymerisationsreaktion durch Fällen des Polymers in Methanol wieder abgetrennt. Auch die stereogenen Zentren der isotaktischen Hauptkette können keinen Einfluss auf die chiroptischen Eigenschaften haben (sie sind kryptochiral^[46]). Denn das nach Umestern von **p41** erhaltene Polymethylmethacrylat (PMMA) **p43** ist optisch inaktiv.^[45]



Schema 3.6: Erste gangselektive Polymerisation von Tritylmethacrylat.^[45]

Durch gangselektive anionische Polymerisation von sterisch anspruchsvollen, achiralen Methacrylaten lässt sich eine Vielzahl weiterer Polymethacrylate mit konformationsstabiler einhändiger Helix-Struktur herstellen, teilweise mit Donor-Atomen wie Stickstoff oder Sauerstoff in der Seitenkette. Die Polymere sind üblicherweise in vielen organischen Lösungsmitteln (Dichlormethan, THF, Toluol) löslich, können aber in Methanol, Diethylether und Hexan gefällt werden. Aufgrund der erfolgreichen Verwendung verschiedener einhändig-helikaler Polymethacrylate als stationäre chirale Phase in Chromatographie-Säulen ist zudem bekannt, dass Enantiomere durch diese Polymere differenziert werden können.^[47, 48]

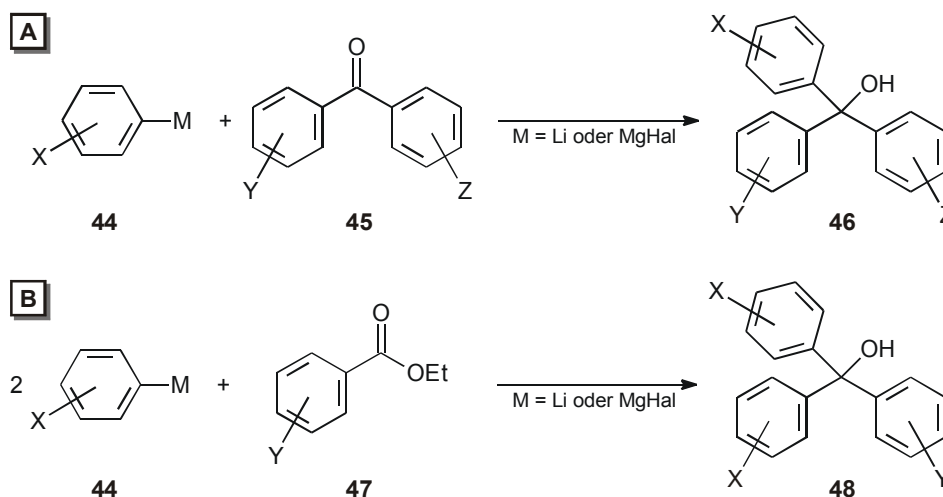
Somit erfüllt diese Polymerklasse alle am Anfang dieses Kapitels formulierten Voraussetzungen. Obwohl M. Schultz bei Verwendung phosphanmodifizierter Polymethacrylate als chirale Liganden in Test-Katalysereaktionen keine asymmetrischen Induktionen feststellen konnte (vgl. Kapitel 1), sollen sie daher als Bausteine für die hier vorgestellte neue Katalysatorklasse zur Anwendung kommen.

4 Polymethacrylate – Stand der Forschung

4.1 Synthese der Methacrylate

Triarylmethylmethacrylate werden durch Veresterung von Methacrylsäure mit Triarylcarbinolen synthetisiert.

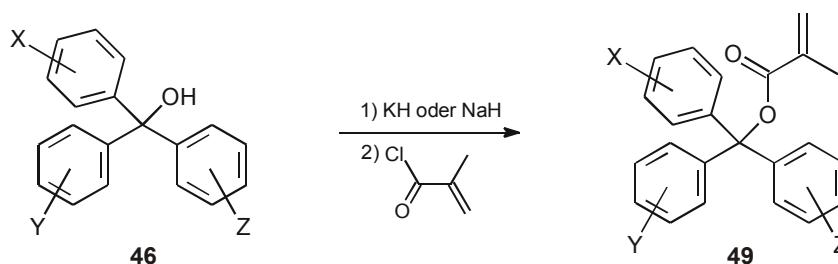
Die Herstellung der tertiären Alkohole erfolgt üblicherweise durch die Reaktion von Organometallverbindungen mit aromatischen Ketonen (A) oder Estern (B) (Schema 4.1). Als Organometallverbindungen kommen entweder Organolithium- oder Grignard-Verbindungen zum Einsatz, die man leicht aus den entsprechenden Arylhalogeniden erhalten kann.



Schema 4.1: Synthesewege zur Darstellung von Triarylcarbinolen.

Aufgrund ihrer Stickstoff-Donor-Atome sind Triarylmethylmethacrylate mit Pyridyl-Gruppen für diese Arbeit besonders interessant. Übersichten zur Synthese entsprechender Carbinole geben beispielsweise F. J. McCarty et al.^[49] und J. P. Wibaut et al.^[50, 51] Protokolle zur Herstellung metallorganischer Verbindungen substituierter Pyridine wurden von G. Quéguiner^[52] (Grignard-Verbindungen) und X. Wang^[53] (Lithiumorganische Verbindungen) vorgestellt.

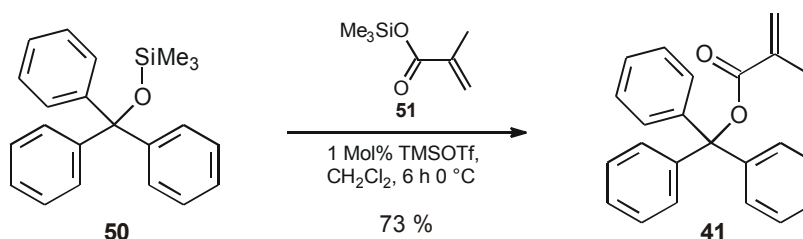
Die anschließende Veresterung der Triarylcarbinole erfolgt üblicherweise durch Deprotonierung des Alkohols mit Natrium- oder Kaliumhydrid und anschließender Reaktion des Alkoholats mit Methacrylsäurechlorid (Schema 4.2).



Schema 4.2: Darstellung von Triarylmethylmethacrylaten durch Veresterung von Methacrylsäurechlorid.

Triitylmethacrylat **41** wird alternativ durch direkte Reaktion von Triethylchlorid mit Silbermethacrylat bzw. mit Methacrylsäure / Triethylamin hergestellt.^[54]

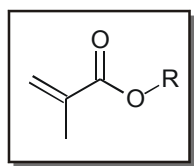
Wenn für Derivatisierungen vor der Veresterung ein geschützter Alkohol benötigt wurde, bietet sich zur Methacrylat-Darstellung ein Syntheseweg von R. Noyori et al. an.^[55, 56] Sie synthetisierten Triitylmethacrylat durch eine Trimethylsilyltriflat-katalysierte Kondensation von Trimethyltrityloxysilan **50** und Trimethylsilylmethacrylat **51** (Schema 4.3).



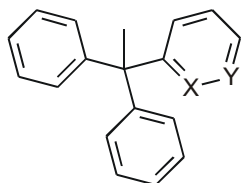
Schema 4.3: Trimethylsilyltriflat-katalysierte Kondensation von Trimethyltrityloxysilan **50** und Trimethylsilylmethacrylat **51**.^[56]

4.2 Polymerisation der Methacrylate

Die meisten Untersuchungen zur Polymerisation sterisch überfrachteter Methacrylsäureester stammen von der Arbeitsgruppe um Prof. Y. Okamoto.^[43, 44] Sie konnte durch gangselektive anionische Polymerisation von sterisch anspruchsvollen Methacrylaten eine Vielzahl hoch isotaktischer, helikal-chiraler Polymethacrylate herstellen. Eine Auswahl von Monomeren, die helikal-chirale Polymere liefern, ist in Abbildung 4.1 aufgeführt.



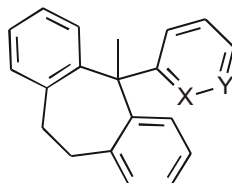
R =



41 X = CH, Y = CH (TrMA)

52 X = N, Y = CH (D2PyMA)

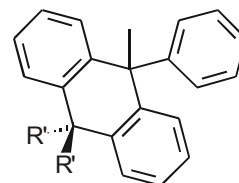
53 X = CH, Y = N (D3PyMA)



54 X = CH, Y = CH (PDBSMA)

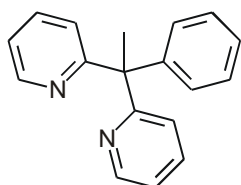
55 X = N, Y = CH (2PyDBSMA)

56 X = CH, Y = N (3PyDBSMA)

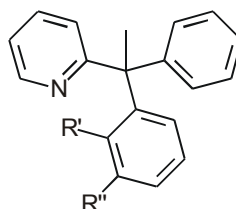


57 R' = CH₃ (DMPAMA)

58 R' = *n*-Bu (DBPAMA)

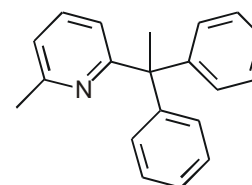


59 PB2PyMA



60 R' = CH₃, R'' = H (PPyoTMA)

61 R' = H, R'' = CH₃ (PPymTMA)



62 DMePyMA

Abbildung 4.1: Beispiele Triarylmethyl-substituierter Methacrylate, die helikal-chirale Polymere ergeben.^[43, 44]

Bei der gangselektiven anionischen Polymerisation wird die Kettenreaktion durch ein chirales Basenpaar initiiert. Als Basen werden üblicherweise Diphenylethylendiamin-Lithium [DPEDA-Li, **63**-Li] oder Fluorenyl-Lithium [FiLi, **64**-Li] verwendet, als chirale Liganden kommen Amin-Liganden wie (-)-Sparteine [(*-*)-Sp, (*-*)-**41**], (-)-2,3-Dimethoxy-1,4-bis-dimethylaminobutan [(*+*)-DDB, (*+*)-**65**] oder (+)-Pyrrolidinomethylpyrrolidin [(*+*)-PMP, (*+*)-**66**] zum Einsatz (Abbildung 4.2).

Der chirale Ligand (und evtl. noch vorhandenes Monomer) wird nach Abbruch der Polymerisationsreaktion durch Ausfällen des Polymers in MeOH wieder abgetrennt. Anschließend erfolgt üblicherweise eine erste Antrennung der helikalen Polymere nach Kettenlänge durch Fällung in Benzol/Hexan (1:1, v/v) (hier sind nur die kürzerkettigen Oligomer-Anteile bis etwa DP = 7 löslich, der längerkettige Polymeranteil fällt aus).

Insbesondere für die Polymerisation von Methacrylaten mit Donor-Atomen in der Seitenkette hat sich (+)-PMP (*+*)-**66** als der am besten geeignete Lithium-Ligand bewährt. Beispielsweise konnten bei der Polymerisation von D2PyMA **52** mit 22 unterschiedlichen Liganden nur mit Basen-Komplexen von (+)-PMP (*+*)-**66** hoch

isotaktische Polymere ($mm > 98 \%$) isoliert werden.^[57-59] Mit DPEDA-Li (**63-Li**) als Base erhält man so *poly*-(D2PyMA) **p52** in guter Ausbeute, mit enger Polydispersität ($PDI = 1.04$ bei $n = 27$) und hohem Drehwert ($[\alpha]_{365}^{25} = +1675$).^[58]

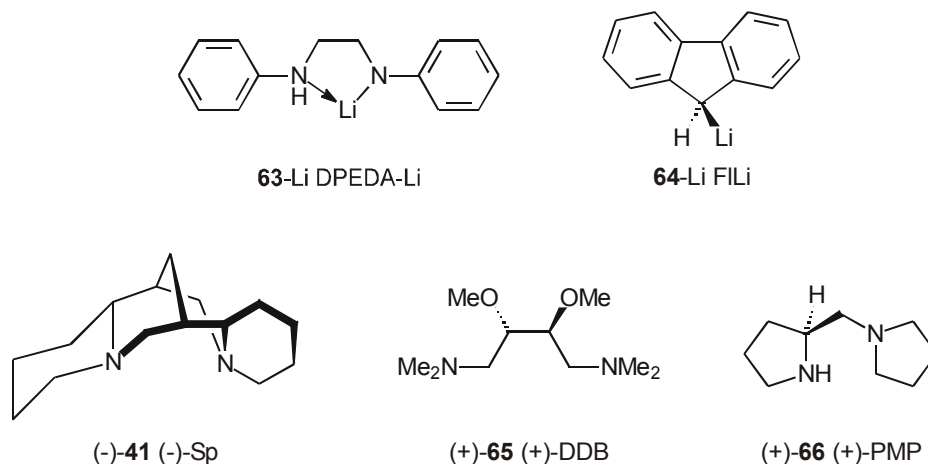
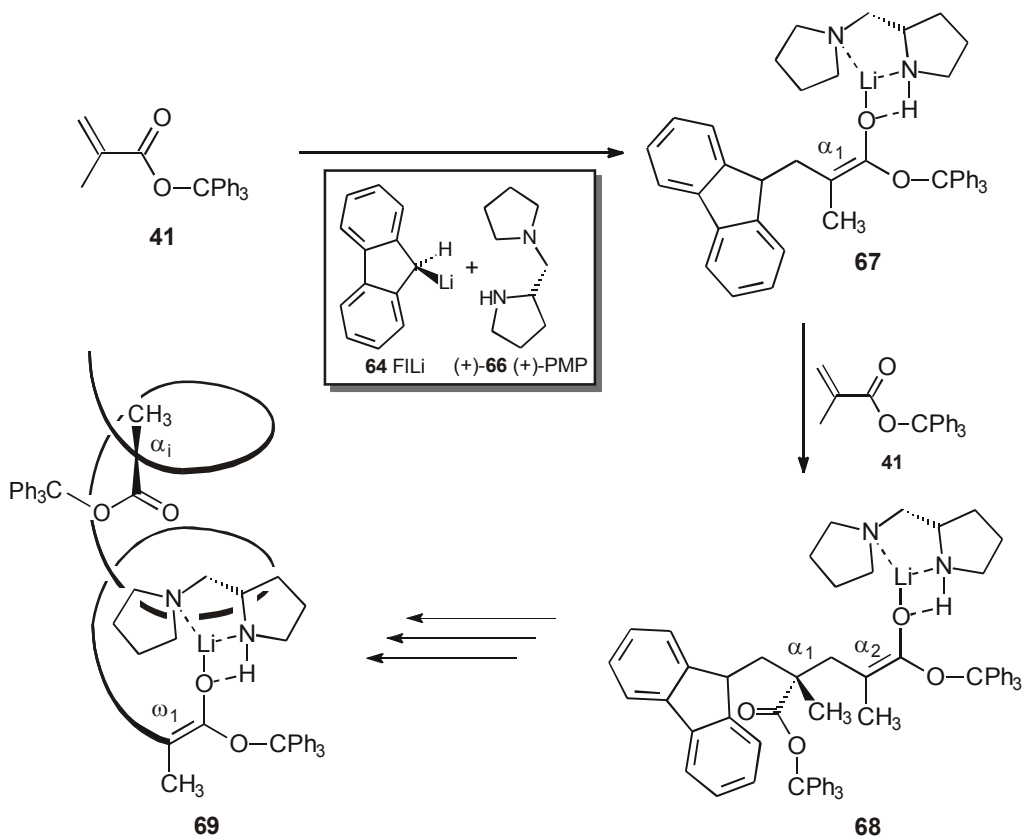


Abbildung 4.2: Initiormoleküle zum Starten einer gangselektiven Polymerisation.

Der Polymerisationsmechanismus war Gegenstand verschiedener Untersuchungen. Beispielsweise wurde TrMA **41** mit verschiedenen Initiatorsystemen (Sp/FILi, DDB/FILi, PMP/FILi) und mit wechselnden Monomer-Initiator-Verhältnissen (2:1, 3:1, 5:1, 10:1, 20:1) polymerisiert.^[60] Die erhaltenen diastereomeren Oligo- und Polymere wurden in die entsprechenden Polymethylmethacrylate (PMMA **41**) überführt und chromatographisch getrennt. Anschließend wurden die Konfigurationen der stereogenen Zentren zugeordnet und die Mengenanteile der einzelnen Diastereomere miteinander verglichen. Dabei wurde das bei Reaktionsabbruch durch Protonierung erzeugte stereogene Zentrum am Kettenende nicht berücksichtigt. Auf diese Weise wurde auf die Reaktivität und die Selektivität der verschiedenen Oligomer-Anionen geschlossen.

Da auch bei einem Monomer-Initiator-Verhältnis von 2:1 nur geringe Mengen Monomer reisoliert werden konnten, geht man davon aus, dass zunächst ein äußerst reaktives Unimer-Enolat **67** entsteht (Schema 4.4).^[60] Dabei sollte der kleinere Substituent am Stickstoff des sekundären Amins von PMP **66** (R_2NH gegenüber R_2NR' bei tertiären Aminen) eine engere Koordination des Lithium-Ions in **67** erlauben.^[43] Eine zusätzliche Stabilisierung erfährt die Struktur in **67** durch Elektronenübertragung vom Enolat-Sauerstoff zum Proton am Stickstoff von PMP **66**. Bei Monomeren mit Donor-Atomen in der Seitenkette, die um die Komplexbildung des Lithiumions

konkurrieren können, wird dadurch eine Verdrängung des chiralen Liganden erschwert. Dies erklärt die gute Verwendbarkeit von PMP **66** gegenüber anderen (tertiären) chiralen Aminen bei der Polymerisation von Methacrylaten wie D2PyMA **52**.



Schema 4.4: FILi / (+)-PMP initiierte gangselektive Polymerisation von Tritylmethacrylat.

Trotzdem ist auch mit PMP **66** die Stereoselektivität bei Bildung des Dimer-Enolats **68** nur moderat (ca. 40 % *ee* für das stereogene Zentrum der α_1 -Einheit). Sie wird aber schon beim zweiten Wachstumsschritt deutlich besser (> 83 % *de* für den Aufbau der α_2 -Einheit), so dass überwiegend (*SS*)-konfigurierte (85 %) und (*RS*)-konfigurierte (11 %) Trimer-Enolate entstehen.^[60] Von diesen reagieren nun bevorzugt die (*SS*)-konfigurierten Anionen weiter. Denn in über 95 % der gebildeten Penta- und Hexamer-Enolate sind alle stereogenen Zentren der Hauptkette (*S*)-konfiguriert. Ab einem Polymerisationsgrad von 7 (bzw. 9 bei Verwendung von Spartein **42**) nehmen die isotaktischen Oligomer-Enolate schließlich stabile Helix-Strukturen ein. Dies hat einen weiteren Anstieg der Polymerisationsgeschwindigkeit zur Folge, so dass noch vorhandene Monomere schnell zu längerkettigen, helikalen Polymeren abreagieren. Mit

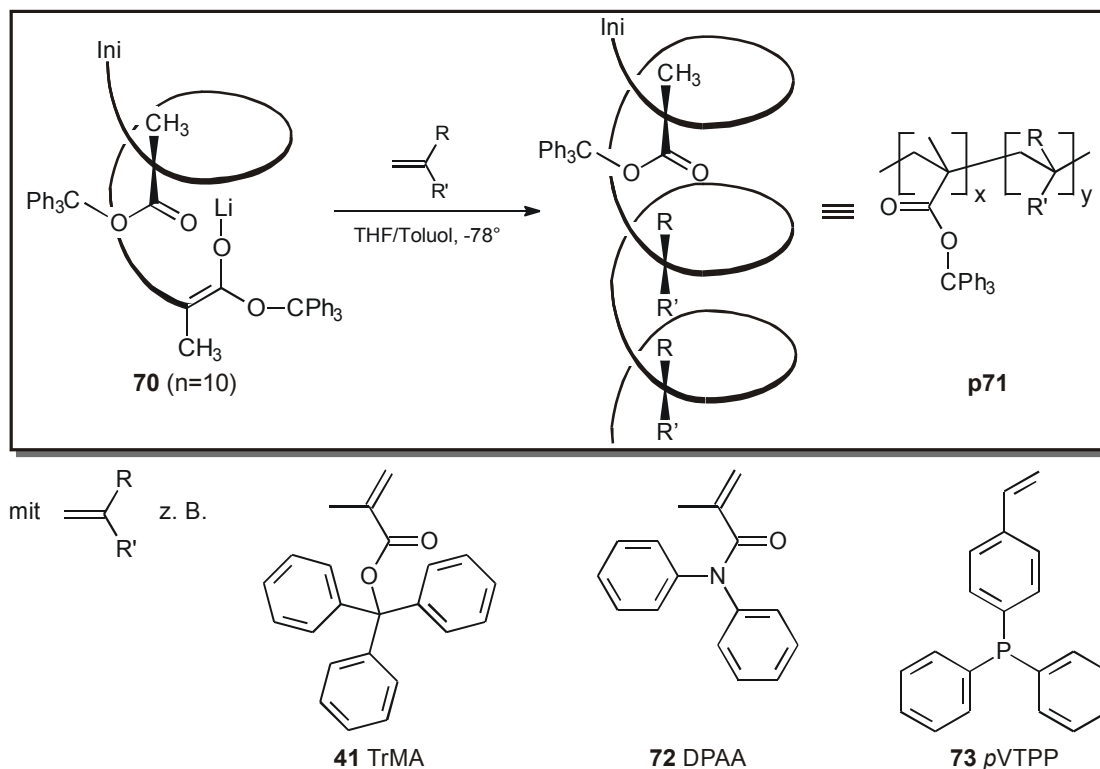
FILi / (+)-PMP als Initiator und einem Monomer-Initiator-Verhältnis von 20:1 konnten daher keine Oligomere mit Kettenlängen von 7-20 isoliert werden.

Es reagieren also nur die Stereoisomere zu langkettigen Polymeren, bei denen die helikale Konformation mit den gebildeten Stereozentren und den stereochemischen Gegebenheiten am chiralen Liganden zusammenpassen (*matched* Fall). Die Oligomere, bei denen diese Chiralitätselemente nicht zusammenpassen (*mismatched* Fall) werden bis zum Ende der Reaktion nicht weiter umgesetzt. Entsprechend wurden nach quantitativer Polymerisation von TrMA mit FILi / (+)-PMP als Initiator 94 % langkettiges *poly*-(TrMA) **p41** (DP = 39) und 6 % kurzketzige Oligomere isoliert.^[60] Bei Verwendung anderer chiraler Amin-Liganden wie z. B. (-)-Sp **42** waren die Oligomer-Anteile sogar noch größer (bis 18 %).

Wie groß die Einflüsse des chiralen Liganden und der schon vorhandenen stereogenen Zentren des Enolats auf die Selektivität der Polymerisationsreaktion sind, wurde von Wulff et al. untersucht.^[61]

Sie verwendeten (durch Deprotonierung diastereomerenreiner Dimere hergestellte) enantiomerenreine Dimer-Enolate als Initiatoren für die Polymerisation von TrMA **41**. Auch ohne Zusatz eines chiralen Liganden konnten so helikal-chirale Polymere hergestellt werden, wobei der Drehsinn abhängig von der Konfiguration der eingesetzten Dimer-Enolate war ($[\alpha]_D^{25} = -126$ mit (*R*)- bzw. $[\alpha]_D^{25} = +188$ mit (*S*)-konfiguriertem Dimer-Enolat als Initiator).^[61] Bezogen auf einen Drehwert von $[\alpha]_D^{25} = +363$ für einhändig-helikales *poly*-(TrMA) **p41** (vgl. Schema 3.6) entspricht dies immerhin einem Enantiomerenüberschuss von 35 % bzw. 52 %. Bei Zusatz von (-)-Sp (-)-**42** als chiraalem Liganden hatten die isolierten Polytritylmethacrylate allerdings ähnliche Drehwerte ($[\alpha]_D^{25} = +277$ bzw. $[\alpha]_D^{25} = +314$ mit (*R*)- bzw. (*S*)-konfiguriertem Dimer-Enolat als Initiator).^[61] Dies zeigt, dass in dem frühen Stadium der Polymerisation der Einfluss des chiralen Liganden denjenigen der stereogenen Zentren im Oligomer-Rückgrat dominiert. Wulff et al. vermuten jedoch, dass mit optisch aktiven Trimer- oder Tetramer-Enolaten die Rückgrat-Konfigurationen trotz Vorhandenseins eines chiralen Liganden für die Stereoselektivität entscheidend werden.^[61] Nach Bildung eines Oktamers sollten schließlich die weiteren Monomer-Angriffe vollständig durch die stabile Helix-Konformation der Polymere dirigiert werden (Helixkontrollmechanismus).^[61] Dass mit Hilfe eines helikalen Trityl-

Methacrylat-Oligomers ($n=10$) tatsächlich eine gangselektive Polymerisation von Tritylmethacrylat **41** induziert werden kann, haben Yu et al. nachgewiesen (vgl. Schema 4.5).^[62]



Schema 4.5: Helix-induzierte asymmetrische Polymerisation (HIAP).^[62]

Diese *Helix-induzierte asymmetrische Polymerisation (HIAP)* ist zu bevorzugen, wenn als Lösungsmittel nur THF verwendet werden kann (z. B. weil das Monomer nicht in Toluol löslich ist). Denn bei einer ligandenkontrollierten Polymerisation konkurriert THF mit dem chiralen Liganden um die Komplexierung des Lithiumions und kann einen achiralen Komplex in räumlicher Nähe zum Reaktionszentrum bilden.^[63] Bei der anionischen Polymerisation von TrMA **41** mit (-)-Sp (-)-**42** als chiralem Liganden in THF konnte entsprechend nur optisch inaktives Polymer isoliert werden, während mit Hilfe von Tritylmethacrylat-Enolat **70** als Initiator helikal-chirales *poly*-(TrMA) **p41** entsteht (vgl. Schema 4.5).^[62]

Auch wenn das Monomer Donor-Atome enthält, die den chiralen Lithium-Liganden verdrängen können, wird eine gangselektive Polymerisation problematisch. Auf eine Konkurrenz des Monomers mit den chiralen Amin-Liganden wird beispielsweise die relativ geringe Stereoselektivität bei der anionischen Polymerisation von PB2PyMA **59**

(s. Abbildung 4.1) zurückgeführt: Selbst mit PMP **66** als bestem der getesteten Liganden konnten keine rein isotaktischen Polymere isoliert werden (71-97 % *ee*)^[64]. Mit einem helikalen Tritylmethacrylat-Enolat als Initiator hingegen konnte sogar mit dem Triphenylphosphan-Derivat **73** ein Blockcopolymer mit helikaler Struktur der *p*-Vinyltriphenylphosphan-Einheiten erhalten werden.^[62]

Anhand einer Helix-induzierten asymmetrischen Polymerisation von N,N-Diphenylacrylamid **72** wurde allerdings nachgewiesen, dass auch in diesem späten Stadium der Polymerisation die Induktion des chiralen Liganden auf den stereochemischen Verlauf der Polymerisationsreaktion über die der Helix dominieren kann.^[62]

Daher ist im Allgemeinen bei einer ligandenkontrollierten asymmetrischen Polymerisation eine höhere Stereoselektivität zu erwarten als bei einer Polymerisation unter Helixkontrolle, so dass üblicherweise die ligandenkontrollierte Reaktionsführung mit Toluol als Lösungsmittel zum Einsatz kommt.

Andere Polymerisationsarten als eine anionische Polymerisation wurden bislang nur wenig untersucht. Beispielsweise haben Yu et al. erfolgreich nachgewiesen, dass das Kettenende einer Helix-induzierten asymmetrischen Polymerisation auch radikalisch, kationisch oder vom Ziegler-Natta-Typ sein kann.^[62] Aufgrund des Drehwertes des Blockcopolymers und der hohen Isotaktizität des zweiten Blocks wurde geschlossen, dass dabei einhändig-helikale Polymere entstanden sind. In der bislang einzigen Veröffentlichung zu dieser Polymerisationsmethode wurden allerdings nur zwei unterschiedliche Monomere untersucht.^[62] Eine Polymerisation unter diesen Bedingungen wird daher erst dann interessant, wenn sich ein Methacrylat mit Hilfe der anionischen Polymerisation überhaupt nicht polymerisieren lässt.

Eine weitere Alternative zur gangselektiven anionischen Polymerisation ist die asymmetrische radikalische Polymerisation unter Zugabe chiraler Additive oder Verwendung chiraler Initiatoren.^[65] Im Jahr 2002 gelang es Okamoto et al. mit Hilfe chiraler Nickel-Komplexe rein isotaktisches *poly*-(PDBSMA) **p54** (s. Abbildung 4.1) mit hohen optischen Aktivitäten ($[\alpha]_{365}^{25} < +1379$) herzustellen, wobei die Ausbeuten nur gering waren (< 25 %).^[66] Allerdings konnten unter diesen Bedingungen bislang nur aus wenigen Methacrylaten wie z. B. den Dibenzosuberyl-Derivaten **54-56** (s. Abbildung 4.1) isotaktische Polymere erhalten werden.^[44] Bei weiteren Verbesserungen von

Ausbeute und Selektivität könnte die radikalische Polymerisation jedoch aufgrund der einfacheren Arbeitsweise zur Methode der Wahl werden.

Literaturbekannte Untersuchungen der Polymerisationsreaktionen von zahlreichen, strukturell zum Teil sehr unterschiedlichen Methacrylaten erlauben eine Abschätzung der Anforderungen an die Struktur der Seitenkette, um helikal-chirale Polymere erhalten zu können.

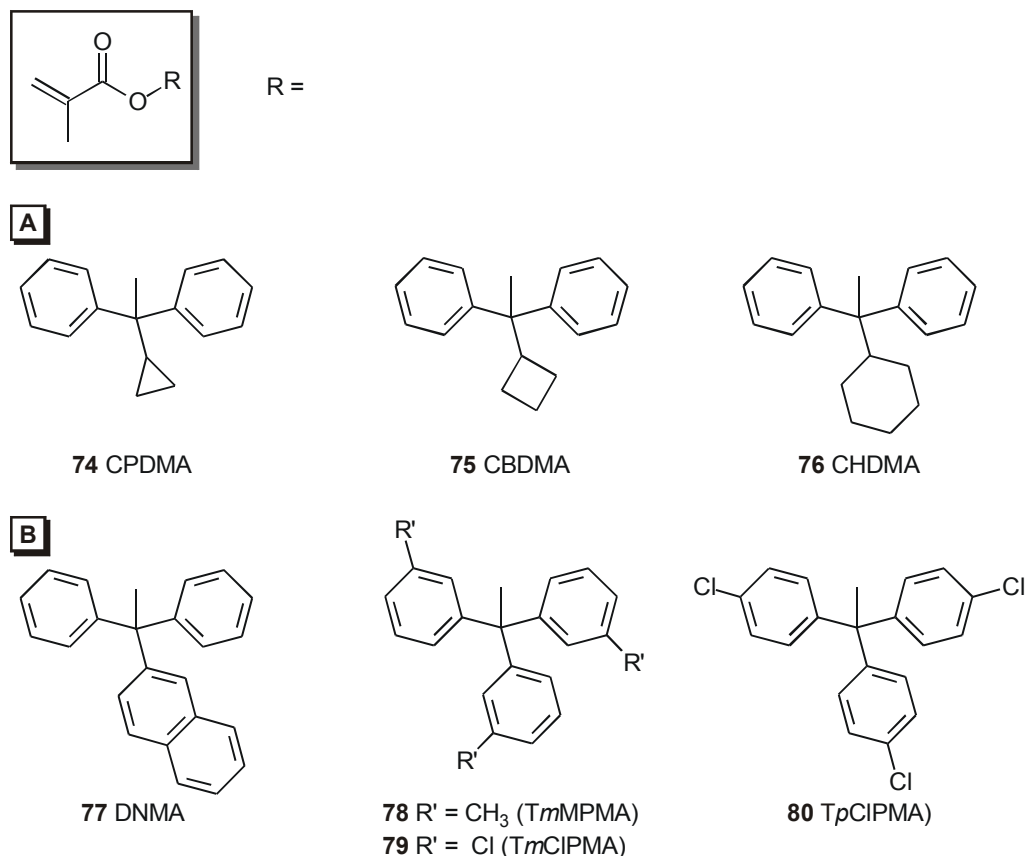


Abbildung 4.3: Minimaler (A) und maximaler (B) sterischer Anspruch der Methacrylat-Seitenketten, um helikal-chirale Polymethacrylate zu erhalten.

Zu kleine Reste addieren nicht einheitlich an das Kettenende (es bilden sich keine rein isotaktischen Polymere) oder können die helikale Konformation nicht stabilisieren. Während z.B. *poly*-(Cyclopropyldiphenylmethyl-methacrylat) **p74** nach anionischer Polymerisation mit DPEDA-Li / PMP nur zu 28% isotaktisch ist, ist *poly*-(Cyclobutyldiphenylmethyl-methacrylat) **p75** bei gleichen Polymerisationsbedingungen bis zu 87 % isotaktisch, zeigt aber keine signifikante optische Aktivität.^[67, 68] Erst durch eine Cyclohexylgruppe wird die helikale Struktur so weit stabilisiert, dass helikal-chirales *poly*-(Cyclohexyldiphenylmethyl-methacrylat) **p76** mit einem hohen Drehwert

($[\alpha]_{365}^{25} = +758$) isoliert werden kann. Die Abnahme der optischen Aktivität bei 60°C in CHCl_3 lässt aber darauf schließen, dass die Helix in Lösung nicht konformationsstabil ist und der sterische Anspruch der Seitenkette noch größer sein sollte (vgl. Kapitel 4.5). Bei zu großen Resten kann allerdings die räumliche Annäherung der Monomere verhindert bzw. das Anion so abgeschirmt werden, dass es nicht zum Aufbau eines Polymers kommt.^[67] Beispielsweise konnten von dem Naphthyl-Derivat **77** und den in allen meta-Positionen substituierten Methacrylaten **78** und **79** noch optisch aktive Polymethacrylate erhalten werden. Mit dem dreifach *para*-Chlor-substituierten Tritylmethacrylat **80** konnte hingegen kein Polymer isoliert werden, was von Okamoto et al. auf einen zu sterischen Anspruch der Estergruppe zurückgeführt wurde.^[69]

Die Methacrylate 76 und 78/79 bilden somit die Grenzen des Konstitutionsraumes für die Bildung helikal-chiraler Polymethacrylate. Von Monomeren, deren sterischer Anspruch zwischen dem dieser beiden Methacrylsäureester liegt, sollten rein isotaktische, helikal-chirale Polymere erhalten werden können.

Unter welchen Voraussetzungen die Helix-Konformation des Polymers auch in Lösung stabil ist, wird in Kapitel 4.5 diskutiert. Zuvor wird aber im nächsten Kapitel erörtert, ob die helikale Struktur allein für die hohe optische Aktivität verantwortlich ist, oder ob auch weitere Chiralitätselemente eine Rolle spielen.

4.3 Chiralitätselemente von helikal-chiralen Polymethacrylaten

Bei Einsatz der helikalen Polymethacrylate als Liganden in Katalysen ist eine mögliche asymmetrische Induktion die Folge der Chiralität der Polymere. Helikal-chirale Polymethacrylate mit hochsubstituierten Carbinolzentren können aber sowohl im Polymerrückgrat (Hauptkette) als auch in den Seitenketten mehrere Chiralitätselemente enthalten. Anhand einer systematischen Betrachtung der verschiedenen Elemente wird in diesem Abschnitt ihr Einfluss auf die optische Aktivität – und damit auf eine mögliche asymmetrische Induktion – der Polymere diskutiert.

4.3.1 Hauptkettenchiralität

Nach Wulff et al. wird Hauptkettenchiralität definiert als die Chiralität eines Polymers aufgrund von konfigurativen und / oder konformativen Eigenschaften des Polymerrückgrates.^[70]

Einfluss der Hauptkettenkonfiguration auf die Chiralität

Polymethacrylate enthalten an jedem zweiten Kohlenstoff ein stereogenes Zentrum (Abbildung 4.4 A). Abhängig von der Anordnung der unterschiedlichen Reste dieser Kohlenstoff-Atome in der Zick-Zack-Konformation unterscheidet man drei Fälle für die Hauptkettenkonfiguration (Abbildung 4.4 B):

- *Isotaktisch (it)*: Alle Seitengruppen R zeigen in dieselbe Richtung.
- *Syndiotaktisch (st)*: Die Seitengruppen R sind entlang der Polymerkette alternierend angeordnet.
- *Ataktisch (at)*: Die Seitengruppen R sind entlang der Polymerkette statistisch angeordnet.

Jedoch nehmen nur Polymethacrylate mit isotaktisch konfigurierter Hauptkette eine einhändig-helikale Struktur ein (vgl. Kapitel 4.4.2), so dass für diese Arbeit nur dieser Fall betrachtet werden muss.

Ein rein isotaktisches Polymethacrylat lässt sich (unter Vernachlässigung unterschiedlicher Kettenenden) durch das Modell einer unendlichen Kette bzw. einer endlichen, sehr langen Kette mit übereinstimmenden Kettenenden beschreiben (Abbildung 4.4 C). In der Zick-Zack-Konformation als Konformation höchster Symmetrie erkennt man, dass die Polymere eine Spiegelebene enthalten. Sie sind daher achirale *meso*-Formen.^[70]

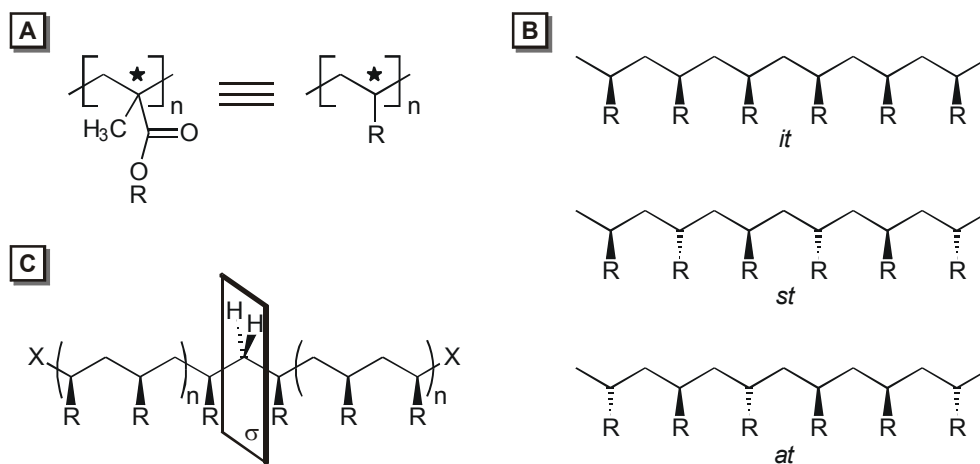


Abbildung 4.4: (A) vereinfachte Darstellung eines Polymethacrylats als substituiertes Vinylpolymer, (B) isotaktisches (*it*), syndiotaktisches (*st*) und ataktisches (*at*) Vinylpolymer; (C) isotaktisches Vinylpolymer mit Spiegelebene.

Auch ohne Vernachlässigung der Kettenenden sind hohe optische Aktivitäten allein aufgrund der stereogenen Zentren der Hauptkette nicht zu erwarten. Denn Stereozentren

mit zwei unterschiedlichen, aber sehr langen Substituenten rufen kaum optische Aktivität hervor (vgl. natürliche Fette). Entsprechend sind die aus helikalen Polytriarylmethylmethacrylaten hergestellten PMMA's **p43** optisch kaum aktiv. Beispielsweise synthetisierten Wulff et al. helikal-chirale *poly*-(D2PyMA)'s **p52** (s. Abbildung 4.1) mit Kettenlängen zwischen 30 und 260 und Drehwerten zwischen $[\alpha]_{365}^{20} = +1318$ und $+1532$.^[46] Die daraus erhaltenen PMMA's **p43** hatten jedoch nur geringe (wenn auch signifikante) optische Aktivitäten von $[\alpha]_{546}^{20} = -3.0$ bis -0.5 . Dabei nahmen die Absolutwerte mit steigender Kettenlänge von **p43** ab. Bei noch längeren Polymerisationsgraden sollte das Polymer optisch inaktiv und somit kryptochiral werden.^[46]

Die isotaktische Konfiguration der Hauptkette hat also keinen Einfluss auf die optische Aktivität der Polymethacrylate.

Einfluss der Hauptkettenkonformation auf die Chiralität

Bei Betrachtung der Hauptkettenkonformation muss unterschieden werden, ob die Rotationen um die C-C-Bindungen der Hauptkette uneingeschränkt möglich sind oder nicht.

Sind die Rotationen uneingeschränkt möglich, liegen gelöste Makromoleküle wie etwa PMMA **p43** in sich schnell ändernden, beweglichen (meist chiralen) Konformationen vor. Da sich aber Konformationen mit positiven und negativen Drehwertbeiträgen in gleichen Mengen bilden, führen sie in der Regel nicht zu einer messbaren optischen Aktivität – die Polymere sind „stochastisch achiral“.^[71]

Bei eingeschränkten Beweglichkeiten liegen viele isotaktische Polymere in helikalen Konformationen vor. Beispielsweise wurde für isotaktisches Polypropylen im kristallinen Zustand eine helikale Struktur nachgewiesen.^[72, 73] Im Unterschied zu Polypropylen sind bei Polymethacrylaten wie *poly*-(TrMA) **p41** Rotationen um die C-C-Bindungen der Hauptkette auch in Lösung gehindert, so dass die helikalen Strukturen bei diesen Polymeren im gelösten Zustand ebenfalls stabil sind (vgl. Kapitel 4.4.3).

Helices enthalten – anders als die Zick-Zack-Konformationen aus Abbildung 4.4 C – keine Spiegelebene (Abbildung 4.5). Die einzelnen Makromoleküle helikaler Polymethacrylate sind somit chiral, wobei alle Substituenten in eine Richtung der Helix weisen (unidirektionale Helix).^[72] Die Helices können links- oder rechtshändig

aufgebaut sein ((*M*)- bzw. (*P*)-Helix, Abbildung 4.5 A). Diese beiden Anordnungen sind enantiomorph, wenn man (bei langen Ketten) den Einfluss der Endgruppen vernachlässigen kann.

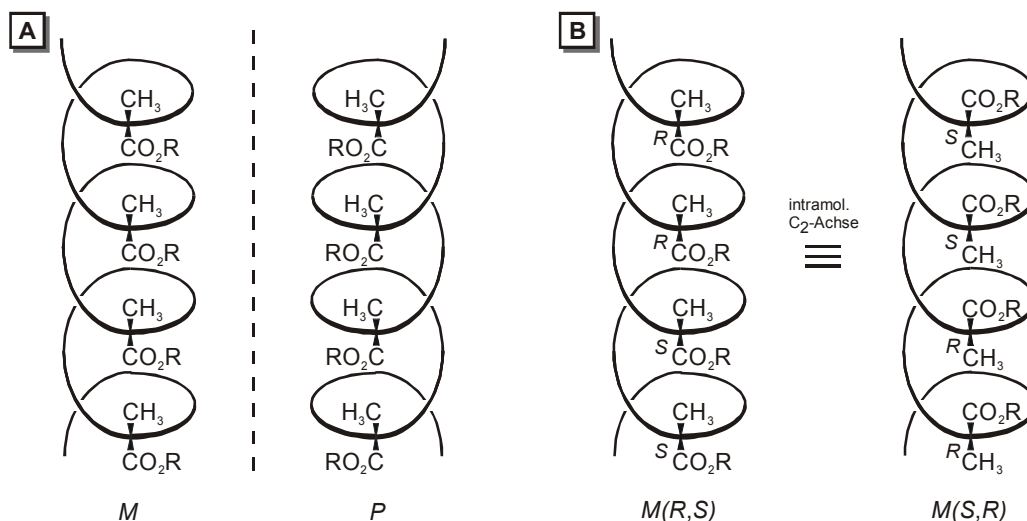


Abbildung 4.5: (A) (*M*)- und (*P*)-Helices von Polymethacrylaten; (B) (*M*)-Helices mit (*R*)- bzw. (*S*)-konfigurierter Hauptkette.

Auch in diesem Fall hat die Konfiguration der Hauptkette keinen Einfluss auf die Hauptkettenchiralität. Geht man nämlich vom Modell der endlich langen Kette mit übereinstimmenden Kettenenden aus, so ist immer die Hälfte der stereogenen Zentren (*R*)- und die andere (*S*)-konfiguriert. Für eine (*M*)-Helix ergeben sich somit die beiden Anordnungsmöglichkeiten *M*(*R,S*) und *M*(*S,R*) (Abbildung 4.5 B). Diese beiden Anordnungen können durch eine 180°-Drehung ineinander überführt werden (intramolekulare C₂-Achse) und sind somit nicht unterscheidbar. Entsprechend wurden für *poly*-(TrMA)'s **p41** mit dem gleichen Helix-Sinn, aber unterschiedlich konfigurierten Hauptketten ähnliche Drehwerte bestimmt: $[\alpha]_D^{25} = +383$ (DP = 60) für *poly*-(TrMA) **p41** mit (*R*)- bzw. $[\alpha]_D^{25} = +334$ (DP = 39) für **p41** mit (*S*)-konfigurierter Hauptkette.^[60]

Nach diesen Betrachtungen wird die Hauptkettenchiralität von rein isotaktischen Polymethacrylaten also lediglich durch die atropisomere Helix-Konformation bestimmt. Welchen Einfluss die Helix-Struktur unmittelbar auf die optische Aktivität der Polymethacrylate hat, lässt sich erst nach der Diskussion der verschiedenen Chiralitätselemente in der Seitenkette abschätzen.

4.3.2 Seitenkettenchiralität

Bezüglich der Seitenkettenchiralität von polymeren Triarylmethylmethacrylaten sind neben einer möglichen Zentrochiralität am quartären Kohlenstoff C_2 , die bei Vorliegen von drei unterschiedlich substituierten Aromaten auftritt, mehrere Rotationsisomere zu berücksichtigen. Diese werden nachfolgend in Abhängigkeit von der Rotationsachse betrachtet, wobei die Atome wie in Abbildung 4.6 benannt sind.

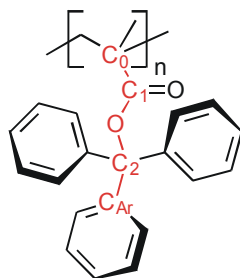


Abbildung 4.6: Benennung der Atome in der Seitenkette zur systematischen Betrachtung der Rotationsisomere.

Insbesondere wird der Einfluss der sterischen Hinderung im Polymer auf die Rotationsbarrieren um die Achsen C_0-C_1 , C_1-O-C_2 und C_2-C_{Ar} erörtert. Bei gehinderter Rotation wird der Beitrag der Isomere zur Chiralität diskutiert. Unterschiedliche Konfigurationen von zentrochiralen C_2 -Atomen werden bei der Betrachtung der Stereoisomere durch gehinderte Rotation um die C_2-C_{Ar} -Bindung berücksichtigt, da es sich in beiden Fällen um chirale Triarylmethyl-Gruppen handelt.

Stereoisomere durch gehinderte Rotation um die C_0-C_1 -, bzw. C_1-O-C_2 -Bindungen

Wulff et al. schlossen aus Betrachtungen von Kalottenmodellen von *poly*-(TrMA) **p41**, dass eine Rotation um die C_0-C_1 -Bindung zumindest erschwert ist.^[70] Aus sterischen Gründen weisen alle Estergruppen eines Makromoleküls in die gleiche Richtung, so dass sich die Reste -O-R in zwei Anordnungen in der Helix befinden können (Abbildung 4.7 A).

Die bevorzugte Konformation der Estergruppen sollte während der Polymerisation durch den Initiator bzw. durch die sterischen Anforderungen der wachsenden Kette bestimmt werden. Bei der gangselektiven anionischen Polymerisation von TrMA **41** mit Sp/FILi, DBB/FILi, PMP/FILi wurde jedoch nur ein geringer Einfluss des Initiatorsystems auf die optische Aktivität des hergestellten Polymers beobachtet.^[60] Dies bedeutet, dass entweder die Anordnung der Estergruppen relativ zum Helix-Sinn

in allen Fällen gleich ist. Oder die Anordnungen sind mit verschiedenen Initiatorsystemen unterschiedlich, wobei diese Chiralitätsquelle dann nur einen vernachlässigbaren Einfluss auf die optische Aktivität hat.

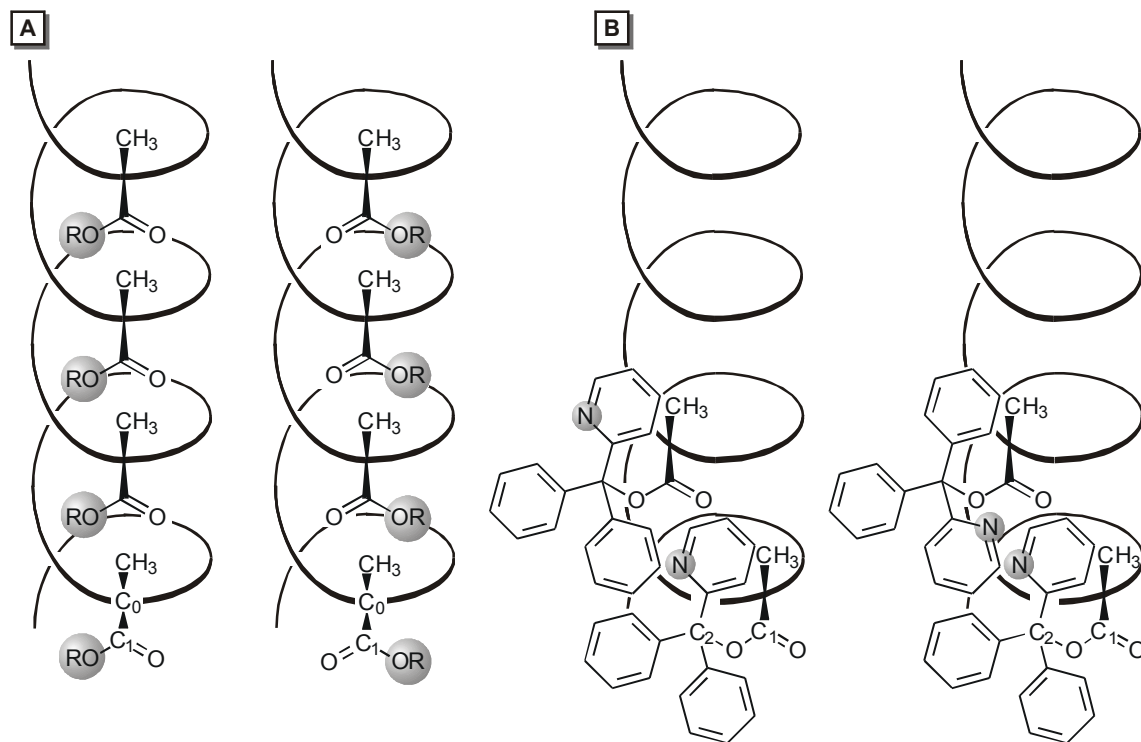


Abbildung 4.7: (A) Stereoisomere Polymethacrylate durch unterschiedliche Konformationen der Estergruppen bzw. (B) unterschiedliche Anordnung der Pyridyl-Ringe in *poly*-(D2PyMA) **p52**.

Bisher gibt es keine Untersuchungen zu möglichen Stereoisomeren durch gehinderte Rotation um die C₁-O- bzw. O-C₂-Bindungen. Bei eingeschränkter Beweglichkeit ergeben sich verschiedene Anordnungsmöglichkeiten von unterschiedlichen Aromatenringen benachbarter Repetiereinheiten zueinander – beispielsweise der Pyridyl-Ringe in *poly*-(D2PyMA) **p52** (Abbildung 4.7 B). Es ist aber anzunehmen, dass unterschiedliche Aromatenringe entlang der Polymerkette statistisch angeordnet sind und mögliche Rotationsisomere somit keinen Beitrag zur optischen Aktivität liefern.

Stereoisomere durch eingeschränkte Rotation um die C₂-C_{Ar}-Bindung und / oder ein zentrochirales C₂-Atom

Bei eingeschränkten Rotationen um die C₂-C_{Ar}-Bindungen sind die Triarylmethyl-Gruppen der Polymethacrylate jeweils chiral.

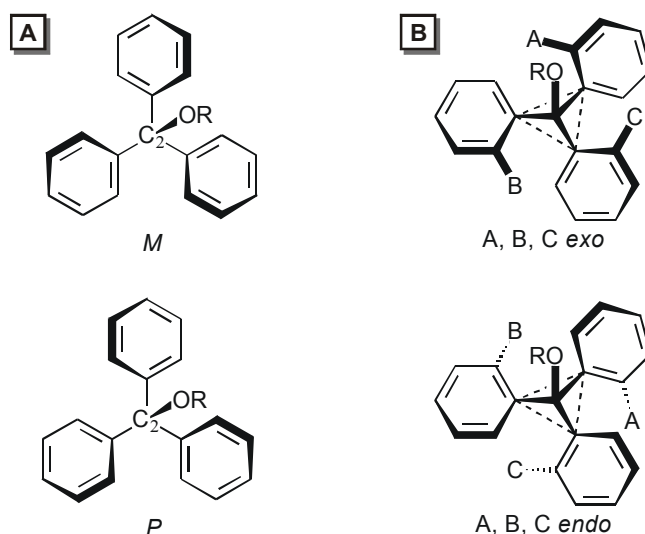


Abbildung 4.8: Stereoisomere Triarylmethyl-Derivate durch (A) unterschiedliche Helizitäten und (B) unterschiedliche Anordnung der Substituenten A, B und C bzgl. der Referenzebene, die durch die drei an C₂ gebundenen Kohlenstoffe definiert ist.

Die dabei möglichen Rotationsisomere einer Triarylmethyl-Gruppe lassen sich durch zwei voneinander unabhängige Chiralitätselemente unterscheiden:^[74]

- *Axiale Chiralität (Helizität^[75] oder Propeller-Chiralität^[74]):* Die bevorzugte Konformation des Triarylrests ist die Propellerstruktur, wobei alle Aromaten in die gleiche Richtung um die C₂-C_{Ar}-Bindungen verdreht sind (Abbildung 4.8 A). Der Drehsinn kann dem einer rechts- oder linkshändigen Helix entsprechen.
- *Planare Chiralität:* Bei nicht C₂-symmetrischen Ringen können die Substituenten A, B und C jeweils ober- bzw. unterhalb (*exo* bzw. *endo*) einer Referenzebene stehen, die durch die drei an das Zentralatom C₂ gebundenen Kohlenstoffatome C_{Ar} definiert wird (Abbildung 4.8 B). Dadurch können bis zu 2³=8 verschiedene Diastereomere formuliert werden.

Maximal können so 16 unterschiedliche Rotationsisomere entstehen. Die Zahl verringert sich, wenn alle aromatischen Reste gleich sind (A=B=C) bzw. wenn ein oder mehrere Aromaten C₂-symmetrisch sind (Wegfall der planaren Chiralität).^[74]

Sind hingegen alle drei Aromaten voneinander verschieden (A≠B≠C), entsteht am zentralen Kohlenstoff-Atom C₂ zusätzlich ein stereogenes Zentrum, wodurch für die Zahl der formulierbaren Stereoisomere ein Faktor zwei für die *Zentrochiralität* hinzukommt.

Wie viele Stereoisomere für die verschiedenen Fälle möglich sind, zeigt Tabelle 4.1.

Tabelle 4.1: Anzahl der möglichen Stereoisomere eines Ar_2COR – Systems.^[74]

Anzahl der identischen Ringe	Anzahl der Ringe mit C_2 -Achse			
	0	1	2	3
3	8	-	-	2
2	16	8	4	2
0	32	16	8	4

Bei literaturbekannten Methacrylaten kann fast jeder dieser Fälle auftreten. Bei TrMA **41** (Abbildung 4.1) beispielsweise gibt es nur zwei mögliche Stereoisomere durch unterschiedliche Helicitäten des Propellers. Bei D2PyMA **52** kann das Stickstoff-Atom der Pyridyl-Gruppe oberhalb oder unterhalb der Referenzebene angeordnet sein. Zusammen mit den beiden Propeller-Konformationen kann man somit 4 Stereoisomere formulieren. PB2PyMA **59** hat zwei nicht C_2 -symmetrische Pyridyl-Gruppen und eine C_2 -symmetrische Phenyl-Gruppe. Entsprechend Tabelle 4.1 existieren 8 mögliche Isomere. P2PyoTMA **60** und P2PymTMA **61** haben ebenfalls nur eine C_2 -symmetrische Phenyl-Gruppe. Aufgrund des zusätzlichen stereogenen Zentrums kann man insgesamt 16 unterschiedliche Stereoisomere formulieren. Lediglich ein Methacrylat mit 32 möglichen isomeren Triarylmethyl-Gruppen ist bislang nicht beschrieben.

Um bei solchen niedermolekularen Triarylmethyl-Derivaten gehinderte Rotationen um die $\text{C}_2\text{-C}_{\text{Ar}}$ -Bindungen (etwa durch NMR-Spektroskopie) nachweisen zu können, sind nach Kessler et al. jedoch Substituenten in den *ortho*-Positionen nötig.^[76] Dabei sind die freien Aktivierungsenthalpien auch bei Methyl- oder Methoxy-Gruppen in den *ortho*-Positionen sehr niedrig.

Bei Diphenylmesitylmethan **81** (s. Abbildung 4.9) beispielsweise beobachtet man im ^1H -NMR-Spektrum erst unterhalb der Koaleszenztemperatur von $T_c = -90^\circ\text{C}$ zwei Signale von nicht äquivalenten Methylprotonen ($\Delta G_{-90}^\ddagger = 8,8 \text{ kcal/Mol}$).^[77] Selbst bei Dimesityl-(2,4,6-trimethoxyphenyl)-methan **82**, in dem alle sechs *ortho*-Positionen substituiert sind, koaleszieren die Peaks der Methylprotonen bereits bei etwa -20°C zu einem einzigen Peak.^[78] Lediglich die Protonen der Methoxy-Gruppen erscheinen bis ca. 145°C als zwei getrennte Signale.

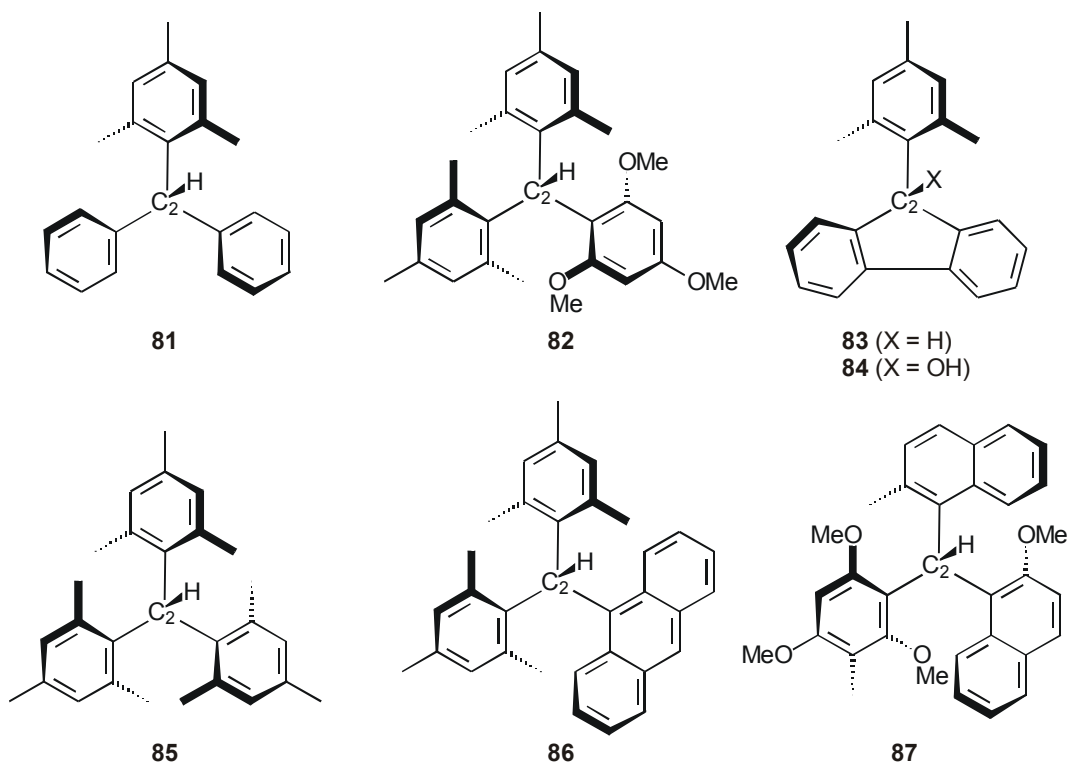


Abbildung 4.9: Beispiele für Triarylmethyl-Derivate mit nachweisbaren chiralen Konformeren.

Die unterschiedlichen Rotationsbarrieren von **82** werden durch die Betrachtung der möglichen Isomerisierungspfade verständlich. Wie durch NMR-spektroskopische Untersuchungen^[79-81] und Kraftfeldrechnungen^[82] nachgewiesen wurde, erfolgt der Übergang zwischen zwei Propeller-Konformationen durch eine korrelierte Rotation aller drei aromatischen Ringe. In Abhängigkeit von der Anzahl aromatischer Ringe, die im Übergangszustand senkrecht zur Ebene durch die drei *ipso*-Atome C_{Ar} angeordnet sind, wird dabei zwischen 0-, 1-, 2- und 3-Ring-Flip-Mechanismus unterschieden (Abbildung 4.10).^[74, 83]

Von den alternativen Isomerisierungspfaden ist der 2-Ring-Flip-Mechanismus der energetisch günstigste, wie Mislow et al. mit Hilfe von Kraftfeldrechnungen (an Trimesitylmethan **85**) und temperaturabhängigen ¹H-NMR-Spektren (von Dimesityl-9-anthranylmethan **86**) herausgefunden haben.^[80-82]

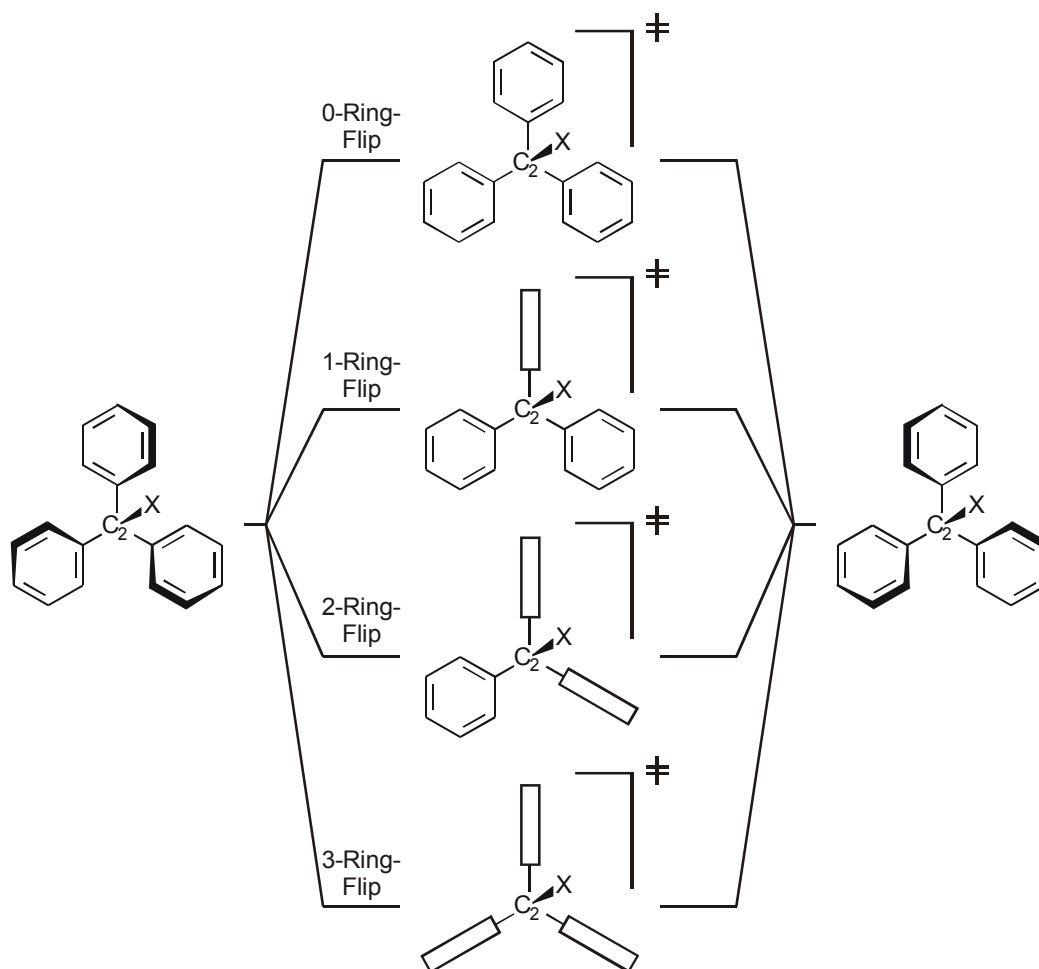


Abbildung 4.10: Isomerisierungspfade der Propellerstrukturen von Triarylmethyl-Derivaten.^[74, 83]

Bei der Isomerisierung von Dimesityl-(2,4,6-trimethoxyphenyl)-methan **82** nach einem 2-Ring-Flip-Mechanismus gibt es für den Übergangszustand zwei Möglichkeiten: Zum einen können jeweils zwei Methoxy- und zwei Methylgruppen parallel angeordnet sein, wobei die Methyl-Gruppen des dritten Rings einen (durch NMR-Untersuchungen nachweisbaren) Übergang von der *exo*- in die *endo*-Position – bzw. umgekehrt – eingehen können (Abbildung 4.11 A). Zum anderen können die vier Methylgruppen parallel angeordnet sein und die Methoxy-Gruppen einen *exo-endo*-Übergang eingehen (Abbildung 4.11 B). Dieser Übergangszustand ist aufgrund des größeren sterischen Anspruchs der Methyl- gegenüber den Methoxy-Gruppen energiereicher und erfolgt daher erst bei höheren Temperaturen.

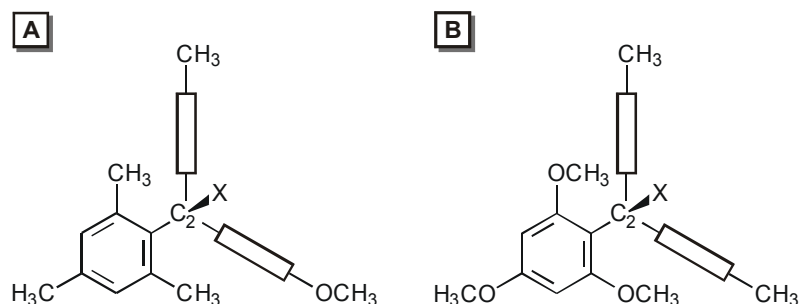


Abbildung 4.11: Mögliche Übergangszustände für Dimesityl-(2,4,6-trimethoxyphenyl)-methan **82** (für die senkrecht auf der Papierebene stehenden Ringe sind lediglich die Substituenten in den *para*-Positionen gezeichnet).

Ist kein 2-Ring-Flip-Mechanismus möglich – beispielsweise bei Triarylmethyl-Verbindungen mit zwei verbrückten aromatischen Ringen– werden die Aktivierungsenergien für eine Stereoisomerisierung deutlich größer. Die ^1H -NMR-Signale der Methyl-Gruppen der fluorenyl-substituierten Triarylmethyl-Derivate **83** und **84** (s. Abbildung 4.9) koaleszieren beispielsweise erst bei Temperaturen von über 145°C zu einem einzigen Signal (**83**: $\Delta G_{190}^\ddagger > 25 \text{ kcal/Mol}$; **84**: $\Delta G_{145}^\ddagger = 20.2 \text{ kcal/Mol}$).^[76] Der Übergang muss hier durch einen energetisch ungünstigeren 1-Ring-Flip-Mechanismus erfolgen, ähnlich wie er von Mislow et al. für die Isomerisierung diastereomerer **87** (s. Abbildung 4.9) nachgewiesen wurde.^[79]

Diese Betrachtungen verdeutlichen, dass die monomeren Methacrylate wie **52-62** (s. Abbildung 4.1) bei Raumtemperatur rotationssymmetrisch und somit – abgesehen von möglicher Zentrochiralität – achiral sind.

In den helikalen Polymeren sterisch überfrachteter Methacrylate hingegen werden die aromatischen Ringe nicht nur durch die benachbarten Ringe der eigenen Monomereinheit beeinflusst, sondern auch durch die Triarylmethyl-Gruppen, welche zu der dritt- bzw. viertnächsten Repetiereinheit gehören.^[84] So haben beispielsweise nach Okamoto et al. im *poly*-(TrMA) **p41** alle Tritylreste die gleiche Helicität, welche bereits während der Polymerisation eingestellt wird.^[85]

Es gibt allerdings keine literaturbekannten Untersuchungen, die eine gehinderte Rotation um die $\text{C}_2\text{C}_{\text{Ar}}$ -Bindungen der Triarylmethyl-Gruppen im Polymer – z. B. durch Bestimmung der Aktivierungsenergie für eine Isomerisierung – eindeutig belegen. Dennoch kann aufgrund der Betrachtungen aus Kapitel 4.4.3 davon ausgegangen

werden, dass es für die Propellerstrukturen gewisse Vorzugskonformationen gibt, auch wenn die Rotationen nicht völlig eingefroren sind.

In diesem Fall sollten die Isomerisierungen auch in polymeren Systemen bevorzugt durch einen 2-Ring-Flip-Mechanismus erfolgen. Außerdem haben dann neben der helikalen Konformation des Rückgrates auch die chiralen Propeller-Strukturen in den Seitenketten einen Einfluss auf die optische Aktivität von polymeren Triarylmethylmethacrylaten. Wie groß diese Einflüsse sind, wird in Kapitel 4.4.3 diskutiert.

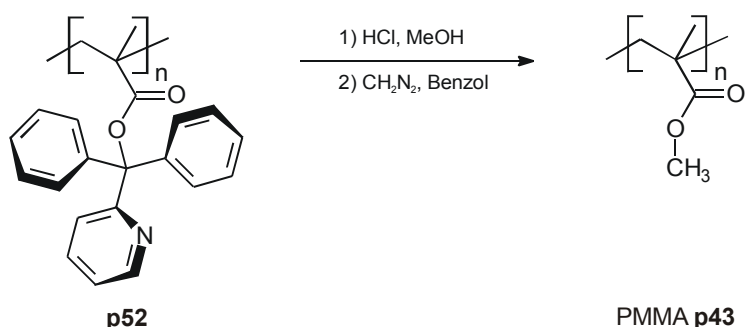
4.4 Strukturuntersuchungen von Polymethacrylaten

Die Kenntnis der Polymerstruktur ist für eine zielgerichtete Optimierung der chiralen Liganden unerlässlich. Daher ist die Durchführung von Strukturuntersuchungen an den hergestellten Polymethacrylaten ein wichtiger Teilaspekt dieser Arbeit.

Zur vollständigen Beschreibung der Struktur müssen konstitutive, konfigurative und konformative Strukturmerkmale betrachtet werden. Anhand dieser Untersuchungen soll auch geklärt werden, welchen Einfluss die Konformationen von Haupt- und Seitenkette auf die optische Aktivität der Polymethacrylate haben (vgl. Kapitel 4.3).

4.4.1 Untersuchung konstitutiver Strukturmerkmale

Zu den konstitutiven Strukturmerkmalen von Polymethacrylaten zählen die mittlere Kettenlänge (Polymerisationsgrad, DP) und die Molgewichtsverteilung (Polydispersitätsindex, $PDI = M_w/M_n$).

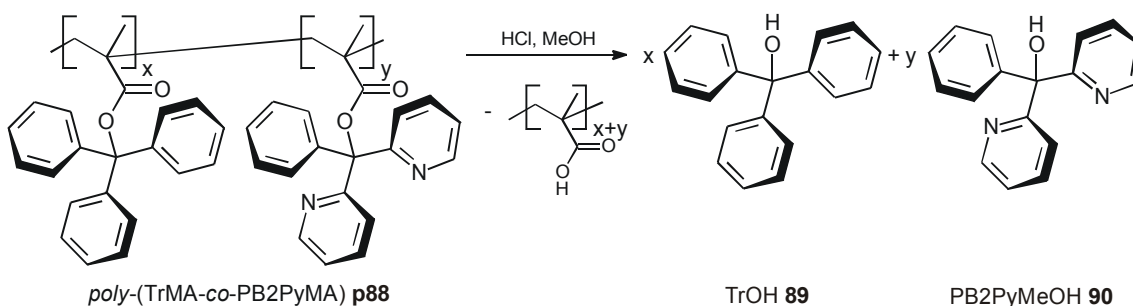


Schema 4.6: Umesterung von Polymethacrylaten zu PMMA **p43** am Beispiel *poly*-(D2PyMA) **p52**.

Zur Bestimmung dieser Merkmale führt man eine Umesterung des helikalen Polymers zu Polymethylmethacrylat (PMMA, **p43**) durch (Schema 4.6). Dieses wird mittels GPC oder HPLC/SFC nach Kettenlänge aufgetrennt. Mit Hilfe von käuflichen PMMA-

Standards können dann Kettenlänge DP und Molgewichtsverteilung PDI ermittelt werden. Insbesondere bei niedrigen Kettenlängen besteht außerdem die Möglichkeit einer Endgruppenbestimmung im ^1H -NMR-Spektrum des PMMA.

Bei Copolymeren sind zusätzlich die Verhältnisse der enthaltenen Monomere und ihre Verteilung entlang der Polymerkette zu untersuchen. Die relativen Anteile der Monomere können nach Hydrolyse der Polymethacrylate durch Bestimmung der abgespaltenen Alkohol-Mengen ermittelt werden (Schema 4.7).^[65] Literaturbekannt sind außerdem Verhältnisbestimmungen durch Untersuchung der ^1H -NMR-Spektren^[86] oder mit Hilfe von Elementaranalysen^[87] der Copolymeren.



Schema 4.7: Hydrolyse eines Copolymers zur Bestimmung der Monomer-Verhältnisse, am Beispiel *poly-(TrMA-co-PB2PyMA) p88*.

Die Anordnung der Monomereinheiten eines Copolymers wird maßgeblich durch die Polymerisationsbedingungen bestimmt. Bei einer lebenden anionischen Polymerisation können Blockcopolymere erhalten werden, indem man zunächst ein Monomer polymerisiert und anschließend das zweite Monomer zu der Reaktionsmischung hinzufügt.^[54] Durch eine inverse Arbeitsweise lässt sich die Bildung von Blockcopolymeren experimentell elegant nachweisen: Gibt man nur einen (definierten) Teil des lebenden Polymer-Anions zu einer Lösung des zweiten Monomers und bricht die Polymerisation des anderen Teils danach ab, kann man das Homopolymer des ersten Blocks und das potentielle Copolymer nach der Aufarbeitung getrennt voneinander untersuchen.^[62] Bei unterschiedlichen Kettenlängen kann man von einer erfolgreichen Blockcopolymerisation ausgehen und zudem den mittleren Polymerisationsgrad des zweiten Blocks bestimmen.

Copolymere mit statistischer Verteilung der Monomereinheiten lassen sich durch Zugabe der Initiator Mischung zu einer Lösung der beiden Monomeren herstellen, vorausgesetzt, dass die Monomere mit diesem Initiatorsystem jeweils Homopolymere

mit dem gleichen Helix-Sinn bilden.^[88] Ob die Monomere dabei statistisch eingebaut werden, lässt sich nach vorzeitigem Abbruch der Polymerisationsreaktion durch einen Vergleich der Zusammensetzung von isoliertem Copolymer mit dem Verhältnis der eingesetzten Monomere nachweisen.^[86] Stimmen die relativen Anteile überein, kann von einem statistischen Einbau beider Monomere ausgegangen werden.

4.4.2 Untersuchung konfigurativer Strukturmerkmale

Ein konfiguratives Strukturmerkmal ist die Taktizität (s. Kapitel 4.3.1). Sie kann aus dem ^1H -NMR-Spektrum von PMMA **p43** bestimmt werden (Abbildung 4.12).

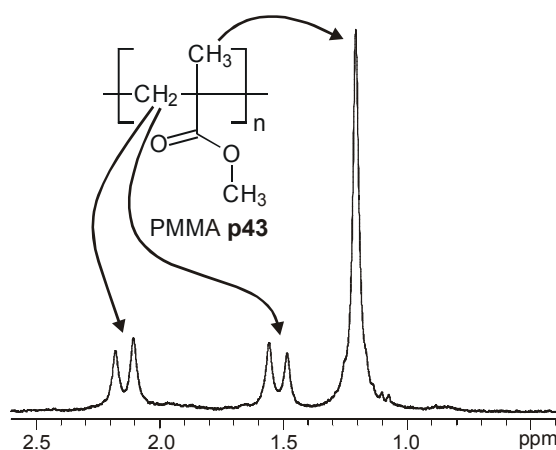


Abbildung 4.12: ^1H -NMR-Spektrum von rein isotaktischem PMMA **p43** (CDCl_3 , 200 MHz, 300 K).

Da in isotaktischen Polymeren gleichsinnig konfigurierte Repetiereinheiten vorliegen (*meso*-Diaden, *m*), sind die Protonen der Methylengruppen diastereotop (Abbildung 4.13). Sie erscheinen daher als zwei Dubletts ($^2J_{\text{H,H}} \approx 15 \text{ Hz}$) bei etwa 2.15 und 1.55 ppm (Abbildung 4.12).

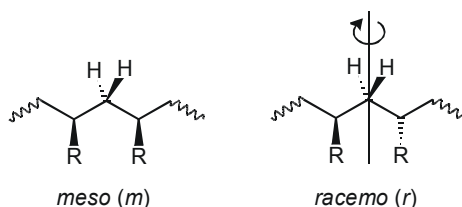


Abbildung 4.13: *meso*- und *racemo*-Diade in Vinylpolymeren.

Für ein syndiotaktisches Polymer, dessen konfigurative Repetiereinheit aus zwei enantiomorph konfigurierten Monomer-Einheiten aufgebaut ist (*racemo*-Diade, *r*), sind

die Methylenprotonen homotop und erscheinen im ^1H -NMR-Spektrum als ein Singulett bei etwa 1.8 ppm.

Eine weitere Methode zur Bestimmung der Taktizitäten bieten die Signale der Methylprotonen, deren chemische Verschiebungen empirisch mit der Taktizität der Polymere in Bezug gesetzt wurden.^[89] Demnach ist eine chemische Verschiebung von 1.2 ppm typisch für eine *mm*-Triade (isotaktische Bereiche) eines PMMA **p43**, während Methylgruppen von *rr*-Triaden (syndiotaktische Bereiche) ein Signal bei 0.8 ppm zeigen. Methylgruppen von *rm*- (bzw. *mr*-) Triaden erscheinen bei etwa 1 ppm, so dass durch Integration die Verhältnisse von iso-, syndio- und heterotaktischen Triaden innerhalb des Polymers direkt bestimmbar sind.

Durch Taktizitätsuntersuchungen an vielen sterisch überfrachteten Polymethacrylaten hat man festgestellt, dass die Hauptketten von einhändig-helikalen Polymeren wie *poly*-(D2PyMA) **p52** rein isotaktisch sind (Abbildung 4.12). Die kleinen Signale, die sich dabei hochfeldig an das Signal der Methylgruppe anschließen, stammen wahrscheinlich von Methylgruppen in konfigurativer schlechter definierten Bereichen nahe der Enden der Polymerkette. Um solche rein isotaktisch konfigurierten Polymethacrylate zu erhalten, müssen Polymerisationsbedingungen und sterischer Anspruch der Seitenketten geeignet gewählt werden (s. Kapitel 4.2).

4.4.3 Untersuchung konformativer Strukturmerkmale

Die Konformation von helikal-chiralen Polytriarylmethylmethacrylaten konnte bisher nicht direkt bestimmt werden. Gründe dafür sind vor allem polymerspezifische Eigenschaften wie hohe Molekulargewichte und Molekulargewichtsverteilungen. Sie erschweren z. B. die Bildung von Einkristallen für Röntgenstrukturanalysen und verursachen breite Linien in NMR-Spektren, so dass Konformationssaussagen etwa mit Hilfe von NOESY-Untersuchungen unmöglich werden.

Da die Konformation des Polymers jedoch maßgeblich dessen optische Aktivität bestimmt (s. Kapitel 4.3), ist die Untersuchung der chiroptischen Eigenschaften (Drehwerte, CD-Spektren) in Kombination mit der Auswertung von ^1H -Verschiebungen eine wichtige Methode, um auf die räumliche Anordnung der Polymethacrylate zu schließen. Die Aussagen in der Literatur beziehen sich dabei ausschließlich auf die helikale Überstruktur des Rückgrates und die Propeller-Konformation der Triarylmethylseitenketten.

Die helikale Überstruktur

Dass isotaktische Polymethacrylate wie *poly*-(TrMA) **p41** eine helikale Überstruktur (s. Kapitel 4.2) einnehmen, wurde aufgrund des hohen Drehwertes bei gleichzeitiger Abwesenheit von Hauptkettenchiralität geschlossen. Der Verlust der optischen Aktivität von **p41** nach Umestern zum entsprechenden PMMA **p43**^[43] zeigt, dass die helikale Anordnung durch die sterische Repulsion der Tritylgruppen erhalten wird.

Eine genauere Charakterisierung der Helix erlauben Kraftfeldrechnungen an isotaktischen Tritylmethacrylat-Hexameren von Cavallo et al.^[84] Nach diesen Untersuchungen entspricht die stabilste Konformation von isotaktischen Tritylmethacrylat-Hexameren einer Helix mit 3.6 Monomer-Einheiten pro Windung und einem Abstand von 2 Å zwischen den Monomer-Einheiten. Die Ph₃C-Gruppen werden dabei durch Wechselwirkungen mit den Phenyl-Ringen aus derselben bzw. der dritt- und viertnächsten Repetiereinheit in ihrer Konformation fixiert.

Außerdem gibt es vermutlich keine oder nur sehr wenige Umkehrpunkte in einer Polymerkette. Denn optisch inaktives *poly*-(TrMA) **p41** liegt in Lösung als racemisches Gemisch aus konformationsstabilen (*P*)- und (*M*)-Helices vor. Dies haben Okamoto et al. durch chromatographische Enantiomerentrennung (mit unlöslichem *poly*-(TrMA) **p41** als Trägermaterial) von **p41** mit $[\alpha]_D^{20} = +7$ in Fraktionen mit hohem negativem Drehwert ($[\alpha]_D^{20} = -235$) und hohem positivem Drehwert ($[\alpha]_D^{20} = +252$) nachgewiesen.^[63]

Um zu untersuchen, ob ein Polymethacrylat nun einhändig-helikale ist oder lediglich ein Überschuss an (*P*)- bzw. (*M*)-Helix vorliegt, sind verschiedene Methoden bekannt.

Bei *poly*-(TrMA) **p41** wurde nach einer chromatographischen Enantiomerentrennung die Fraktion mit dem höchsten Drehwert ($[\alpha]_D^{25} = -359$) als rein einhändig-helikale (100 % *ee*, vgl. Kapitel 4.3.1) angesehen und die Enantiomerenüberschüsse der anderen Fraktionen durch einen Vergleich mit diesem Wert ermittelt.^[63]

Ein Drehwert von $[\alpha]_D^{25} = 360$ (bzw. $[\alpha]_{365}^{25} \approx 1400$) wurde dann als „Grenzwert“ für einhändig-helikales *poly*-(TrMA) **p41** und damit als Richtwert für die Klasse der helikalen Polymethacrylate an sich angesehen. Andere Polymethacrylate wurden als einhändig-helikale angesehen, wenn sie diesen Drehwert erreichten.

Diese Auffassung musste allerdings revidiert werden. Denn bei der Polymerisation von DBPAMA **58** (s. Abbildung 4.1) mit Hilfe des üblichen DPEDA-Li / PMP-Basen-

gemisches erhält man rein isotaktisches ($mm > 99\%$) und einhändig-helikales Polymer, dessen Drehwert mit $[\alpha]_{365}^{25} = +183$ deutlich unter dem obigen Richtwert liegt.^[90] Die einhändig-helikale Struktur wurde dabei durch chromatographische Trennung des Polymers über eine chirale HPLC-Säule (mit an Kieselgel gebundenem (+)-*poly*-(TrMA) **p41** als Trägermaterial) und durch den Vergleich des Chromatogramms mit dem von racemischem *poly*-(DBPAMA) **p58** nachgewiesen. Der niedrigere Drehwert wurde darauf zurückgeführt, dass durch die planare 9,10-Dihydroanthracenyl-Gruppe die Ausbildung einer optisch aktiven Propeller-Konformation der Seitenkette verhindert wird und somit nur die helikale Hauptkette optisch aktiv ist (vgl. Kapitel 4.4.3). Grundsätzlich kann daher mit den zur Zeit verfügbaren Analysemethoden ein Polymer nur dann als einhändig-helikal angesehen werden, wenn

1. es eine vollständig isotaktische Konfiguration aufweist (abgesehen von kleinen Abweichungen am Kettenende),
2. der Drehwert keine Abhängigkeit vom Molekulargewicht zeigt^[44] und
3. bei einer Trennung des Polymers über eine chirale HPLC-Säule (mit kombiniertem UV- und OR-Detektor) nur Fraktionen eines Drehsinns erhalten werden.^[90]

Der Enantiomerenüberschuss an einhändiger Helix eines Polymethacrylats kann dann bestimmt werden, indem der Drehwert (oder die Intensität der CD-Banden) mit dem des entsprechend einhändig-helikalen Polymers verglichen wird.

Schließlich wurde die Stabilität der Helix-Strukturen von Polymethacrylaten in Lösung mit Hilfe kinetischer Untersuchungen der Drehwertabnahme (bzw. Abnahme der Intensität des CD-Signals) in Kombination mit ¹H-NMR-Spektroskopie untersucht. Beispielsweise geht der Drehwert von einhändig helikal-chiralem *poly*-(D2PyMA) **p52** mit $[\alpha]_{365}^{25} = +1325$ (DP = 27) bei 60°C in CHCl₃ innerhalb von zwei Stunden auf $[\alpha]_{365}^{25} < 100$ zurück.^[91] Da sich das ¹H-NMR-Spektrum des Polymers während dieser Zeit nicht ändert, muss es sich bei diesem Prozess um eine Racemisierung handeln – also nach Kapitel 4.3.1 einen Helix-Helix-Übergang (Mutarotation). Durch Untersuchung unterschiedlicher Polymere wurde festgestellt, dass die Helix-Stabilität vor allem von der Struktur der Seitenketten und der Kettenlänge der Polymere abhängig ist (vgl. Kapitel 4.5).

Die Propeller-Konformation

Bezüglich einer möglichen Vorzugskonformation der Triarylmethyl-Gruppe bzw. einem Einfluss der Triarylmethyl-Konformation auf die optische Aktivität der Polymethacrylate gibt es verschiedene Veröffentlichungen mit zum Teil widersprüchlichen Aussagen.

In der Arbeitsgruppe um Prof. Okamoto wurden mit Hilfe von kombinierten Untersuchungen der chiroptischen Eigenschaften und der Auswertung von ^1H -NMR-Verschiebungen Aussagen über Änderungen der Seitenkettenkonformationen gemacht. Beispielsweise wurde beim Erwärmen einer Chloroform-Lösung von *poly*-(3PyDBSMA) **p56** (s. Abbildung 4.1) auf 60°C eine (reversible) Drehwertabnahme innerhalb von 10 Min. auf ca. 90 % des Ursprungswertes beobachtet.^[92] Da sich die ^1H -NMR-Spektren bei 25°C und 60°C nur in den Signalmustern der Aromatenregion unterscheiden, führten Okamoto et al. den temperaturabhängigen Drehwert auf unterschiedliche Konformationen in der Seitenkette zurück. Demnach wären Rotationen in den Triarylmethyl-Gruppen von *poly*-(3PyDBSMA) **p56** trotz Verbrückung zweier Phenyl-Ringe nicht völlig eingefroren.

Auch bei *poly*-(D3PyMA) **p53** (s. Abbildung 4.1) wurde eine Beeinflussung der optischen Aktivität durch die Seitenkettenkonformation postuliert.^[93] Nach Abbruch der gangselektiven Polymerisation von D3PyMA **53** in einer Quarzzelle ändert sich nämlich der negative Drehwert innerhalb von 3 Minuten in einen positiven, was nach Okamoto et al. auf eine Änderung der Propeller-Konformation zurückzuführen ist. Nach dieser Interpretation sollte während der Polymerisation zunächst das kinetisch bevorzugte Isomer entstehen und nach Abbruch der Reaktion ein Übergang in eine thermodynamisch stabilere Konformation erfolgen. Der Einfluss der Seitenkettenchiralität wäre damit so groß, dass durch die Seitenkettenkonformation sogar der Drehsinn von *poly*-(D3PyMA) **p53** bestimmt wird.

Die Vermutung, dass die Propeller-Konformation von polymeren Tritylderivaten einen großen Anteil an der optischen Aktivität hat, wird gestützt durch den niedrigen Drehwert ($[\alpha]_{365}^{25} = +183$) von einhändig-helikalem *poly*-(DBPAMA) **p58** (s. Abbildung 4.1).^[90] Den im Vergleich zu einhändig-helikalem *poly*-(TrMA) **p41** ($[\alpha]_{365}^{25} = +1350$ ^[60]) viel kleineren Wert führten Okamoto et al. darauf zurück, dass bei **p58** durch die planare 9,10-Dihydroanthracenyl-Gruppe keine Propeller-Struktur in der Seitenkette ausgebildet

werden kann. Das würde bedeuten, dass der Drehwert von *poly*-(TrMA) **p41** zum größten Teil durch die Propeller-Struktur in den Seitenketten bestimmt wird.

Zu einem gegenteiligen Ergebnis kamen allerdings Ding et al.^[94] Sie haben durch Vergleich der UV- und Fluoreszenz-Spektren von monomerem und polymerem Tritylmethacrylat **41** herausgefunden, dass die Grundzustände der Phenyl-Ringe im Polymer energetisch nur um etwa 9 kJ/Mol höher liegen als die der monomeren Vergleichssubstanzen. Diese Energiedifferenz wurde – entsprechend den Kraftfeld-rechnungen von Cavallo et al.^[84] (s. S. 43) – auf Wechselwirkungen mit den sterisch anspruchsvollen Seitengruppen anderer Repetiereinheiten im Polymer zurückgeführt. Sie ist allerdings so gering, dass bei Raumtemperatur auch im *poly*-(TrMA) **p41** die Rotationen um die C₂-C_{Ar}-Bindungen nicht eingeschränkt sein sollten. Auf ein nahezu uneingeschränktes Rotationsvermögen der Phenyl-Gruppen im Polymer weisen laut Wang et al. auch die fast identisch geringen Depolarisationsverhältnisse ($\rho \approx 0,04$ bei 1002 cm⁻¹) der Raman-Spektren von TrMA **41** und *poly*-(TrMA) **p41** hin.^[94] Daraus wurde geschlossen, dass die optische Aktivität von *poly*-(TrMA) **p41** allein auf die Helix-Struktur der Hauptkette zurückzuführen ist.

Diese Aussagen sind allerdings sehr kritisch zu beurteilen. Wenn nämlich die Rotationsbarrieren für monomere und polymere Triarylmethylmethacrylate derart ähnlich wären, wie diese Untersuchung vermuten lassen, sollten die Rotationen um die C₂-C_{Ar}-Bindungen auch bei *poly*-(DPTMA) **p91** und *poly*-(DPMMA) **p92** uneingeschränkt möglich sein. Denn bei den niedermolekularen Systemen bewirkt ein Substituent in lediglich einer der sechs möglichen *ortho*-Positionen keine signifikante Erhöhung der Aktivierungsenergie für eine solche Rotation (s. Kapitel 4.3.2).

Dass jedoch die Triarylmethyl-Gruppen von **p91** und **p92** gewisse Vorzugskonformationen aufgrund von gehinderten Rotationen um die C₂-C_{Ar}-Bindungen haben, zeigen zwei spätere Veröffentlichungen aus dem Arbeitskreis um Ding et al.

So geht der Drehwert von *poly*-(DPTMA) **p91** in THF bei 15°C innerhalb von 10 Stunden von $[\alpha]_D^{25} = +309$ auf einen konstanten Wert von etwa $[\alpha]_D^{25} = +265$ zurück, was durch den Übergang von einer kinetisch zu einer thermodynamisch bevorzugten Propeller-Konformation erklärt wurde.^[95]

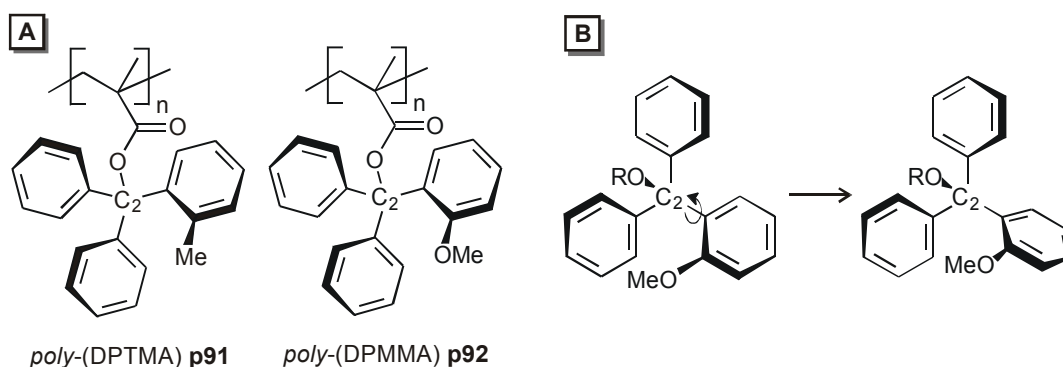


Abbildung 4.14: (A) Strukturformeln von *poly*-(DPTMA) **p91** und *poly*-(DPMMA) **p92**; (B) vermuteter Übergang von kinetisch zu thermodynamisch bevorzugter Propeller-Konformation bei **p92**.^[96]

Auch bei *poly*-(DPMMA) **p92** beobachtet man bei 40°C in THF eine Drehwertabnahme von $[\alpha]_D^{25} = +265$ zu einem konstanten Wert von etwa $[\alpha]_D^{25} = +115$ (nach 10 h). Gleichzeitig ändern sich im ^1H -NMR-Spektrum die Signale der Protonen der Methoxy-Gruppe.^[96] Die Änderung der optischen Aktivität wurde daher als Übergang von einer kinetisch zu einer thermodynamisch stabileren Propeller-Konformation (Abbildung 4.14 B) gedeutet, wobei sich die beiden Strukturen lediglich im Drehwinkel der Methoxyphenyl-Ringe unterscheiden sollen. Nach den bisherigen Überlegungen ist allerdings auch diese Interpretation unsicher. Denn die Rotationsmöglichkeiten der Triarylmethyl-Gruppen müssten in diesem Fall nahezu vollständig eingefroren sein. Wahrscheinlicher scheint, dass die Drehwertabnahme – entsprechend der Interpretation bei *poly*-(DPTMA) **p91** (vgl. Abbildung 4.14) – mit einem *exo-endo*-Übergang (vgl. Kapitel 4.3.2) der Methoxy-Gruppen zusammenhängt.

Auf die Konformation der helikalen Polymethacrylate wurde also bislang nur aus Drehwert-, CD- oder Raman-Spektren – evtl. in Kombination mit ^1H -NMR-Spektroskopie – geschlossen. Sie wurde weder durch Röntgenstrukturanalysen noch mit Hilfe von NMR-spektroskopischen Untersuchungen direkt bestimmt.

Die Aussagen der verschiedenen Veröffentlichungen sind zum Teil widersprüchlich. Die Mehrzahl der Untersuchungen lässt jedoch darauf schließen, dass die Propeller-Konformationen großen Anteil an der optischen Aktivität der Polymethacrylate haben. Es gibt wahrscheinlich gewisse Vorzugskonformationen der Triarylmethyl-Gruppen, die während der Polymerisation eingestellt und durch die sterisch anspruchsvollen Nachbargruppen stabilisiert werden. Allerdings scheinen die Seitenketten-

konformationen nicht völlig eingefroren zu sein. In diesem Fall sollte sich die Anzahl der möglichen isomeren Triarylmethyl-Gruppen sowie die potentiellen Isomerisierungspfade aus den in Kapitel 4.3.2 beschriebenen Betrachtungen der niedermolekularen Systeme ableiten lassen.

4.5 Stabilität der helikalen Struktur in Lösung

In Lösung kann der Drehwert helikal-chiraler Polymethacrylate infolge von Mutarotationen abnehmen (vgl. Kapitel 4.4.3). Wie bereits mehrfach erwähnt, würde durch solche Konformationsänderungen bei Einsatz dieser Polymere als chirale Liganden in Katalysereaktionen die asymmetrische Induktion des Katalysatorsystems verringert.

Die Stabilität der Helix-Struktur in Lösung ist somit ein wichtiges Kriterium, um die Eignung eines Polymers als potentieller chiraler Ligand zu beurteilen.

In diesem Kapitel werden strukturelle Abhängigkeiten der Helix-Stabilität von Polymethacrylaten betrachtet. Als Maß für die Konformationsstabilität wird dabei die Stabilität des Drehwerts in Lösung verwendet (vgl. Kapitel 4.4.3). Es werden vor allem Pyridyl-derivatisierte Polymere berücksichtigt, weil sie aufgrund ihrer Stickstoff-Donor-Atome für diese Arbeit besonders interessant sind. Die Ergebnisse sind aber analog auch auf Polymethacrylate mit anderen Substituenten in der Seitenkette übertragbar.

Die Wahl der Seitenkette der Methacrylate richtet sich primär nach deren Möglichkeit zur Komplexierung von Übergangsmetallen, so dass man evtl. ein Polymer mit guten Komplexierungseigenschaften aber labiler Helix-Konformation erhält. Deshalb sollen in diesem Kapitel aus den strukturellen Abhängigkeiten der Helix-Stabilität Möglichkeiten abgeleitet werden, wie man die Konformation solcher Polymere in Lösung stabilisieren kann.

Um zu überprüfen, wie gut sich die einzelnen Methoden für die Herstellung von konformationsstabilen, helikal-chiralen Polymeren eignen, werden die beschriebenen Polymethacrylate anhand folgender Kriterien beurteilt:

- Darstellbarkeit und Löslichkeit der Polymere,
- identische Mikroumgebungen der Donor-Atome,
- möglichst keine Chiralitätselemente außer der helikalen Überstruktur,

- Fähigkeit zur Enantiomerendifferenzierung bei Einsatz in chiralen Säulen (als Hinweis für eine mögliche asymmetrische Induktion in Katalysereaktionen).

Abhängigkeit der Helix-Stabilität vom sterischen Anspruch der Seitenkette

Ob von einem Methacrylat überhaupt ein helikal-chirales Polymer synthetisiert werden kann, hängt entscheidend vom sterischen Anspruch der Substituenten in der Seitenkette ab (vgl. Kapitel 4.2). Auch die Stabilität der helikalen Konformation eines gelösten Polymethacrylats wird stark durch die Struktur dieser Substituenten bestimmt (vgl. Abbildung 4.15).

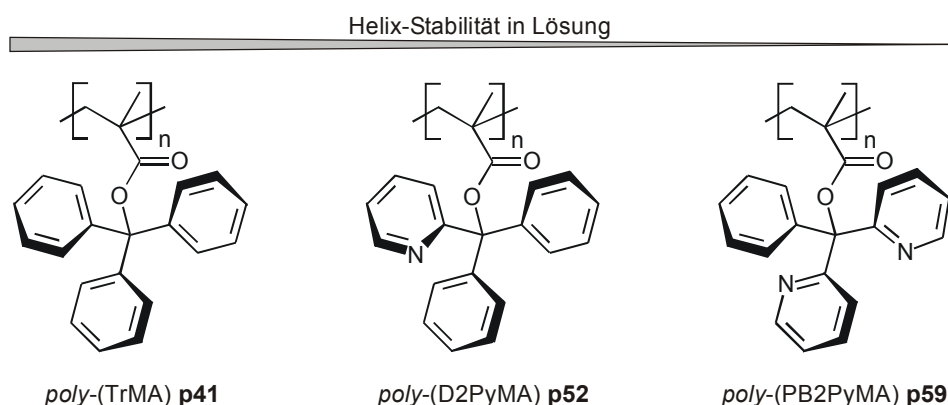


Abbildung 4.15: Abhängigkeit der Helix-Stabilität von Polymethacrylaten in Lösung von der Struktur der Seitenkette.

Tabelle 4.2: Abhängigkeit der Drehwertentwicklung gelöster Polymethacrylate von den Substituenten in der Seitenkette.^[87]

#	Polymer	DP ^[a]	$[\alpha_0]_D^{25}$ ^[b]	$[\alpha_t]_D^{25}$ ^[c]	t (h)
1	<i>poly</i> -(TrMA) p41 ^[87]	48	+345	+345	96
2	<i>poly</i> -(D2PyMA) p52 ^[87]	57	+398	+56	96
3	<i>poly</i> -(PB2PyMA) p59 ^[87]	68	+340	0	8

^[a]DP: Polymerisationsgrad (degree of polymerization). ^[b]Drehwert unmittelbar nach Auflösen des Polymers; c=1, CHCl₃/F₃CCH₂OH (10:1, v/v). ^[c]Drehwert nach t Stunden bei 25°C, C=1 in CHCl₃/F₃CCH₂OH (10:1, v/v), c=1.

Beispielsweise ist die Überstruktur von *poly*-(TrMA) **p41** (DP = 48) in Lösung stabil, der Drehwert ändert sich über Stunden nur unwesentlich (Tabelle 4.2, #1).^[87] Wird jedoch ein Phenyl-Ring durch einen Pyridyl-Ring ersetzt, nimmt die Helix-Stabilität der Polymere in Lösung ab. Der Drehwert von *poly*-(D2PyMA) **p52** (DP = 57, $[\alpha]_D^{25} = +398$) geht in Lösung innerhalb von 96 Stunden auf $[\alpha]_D^{25} = +56$ zurück (Tabelle 4.2, #2).^[87] Dies wird von Okamoto et al. darauf zurückgeführt, dass die Pyridyl-Gruppe

sterisch etwas weniger anspruchsvoll ist als die Phenyl-Gruppe.^[64] Wird ein weiterer Phenyl-Ring durch eine Pyridyl-Gruppe ersetzt, ist die Helix-Struktur in Lösung noch instabiler. Der Drehwert von helikalem *poly*-(PB2PyMA) **p59** (DP = 68) nimmt daher noch schneller ab als der von *poly*-(D2PyMA) **p52** (Tabelle 4.2, #3).^[87]

Verbindet man zwei Phenyl-Ringe durch eine Ethylen-Einheit, wird der sterische Anspruch der Seitenkette gegenüber den unverbrückten Analoga erhöht. Dies ist vor allem auf eine Aufweitung des Winkels am quaternären Kohlenstoffatom in der Seitenkette auf fast 125° (im Tetraeder 109.23°) zurückzuführen.^[97] Durch diesen erhöhten sterischen Anspruch – und wahrscheinlich auch durch eine Stabilisierung der Seitenkettenkonformation (kein 2-Ring-Flip-Mechanismus mehr möglich, vgl. Kapitel 4.4.3) – wird die helikale Struktur von Dibenzosuberyl-derivatisierten Polymethacrylaten im Vergleich zu den Diphenyl-Derivaten stabilisiert.

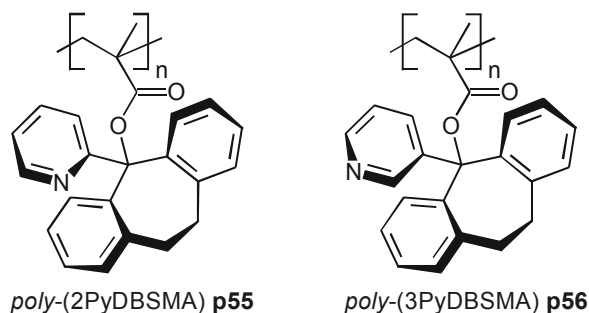


Abbildung 4.16: Beispiele für Polymethacrylate mit verbrückten Phenyl-Ringen.

Tabelle 4.3: Drehwerte gelöster Polymethacrylate mit verbrückten und unverbrückten Aryl-Ringen.

#	Polymer	DP ^[a]	$[\alpha_0]_{365}^{25}$ ^[b]	$[\alpha_t]_{365}^{25}$ ^[c]	t (h)
1	<i>poly</i> -(2PyDBSMA) p55 ^[98]	50	+1620	k.A. ^[d]	-
2	<i>poly</i> -(D2PyMA) p52 ^[91]	27	+1325	+90	2
3a	<i>poly</i> -(D2PyMA) p52 ^[91]	45	+1406	+1325	2
3b	<i>poly</i> -(D2PyMA) p52 ^[91]	45	+1406	+1325	5
4a	<i>poly</i> -(3PyDBSMA) p56 ^[93]	46	+1535	+1397 ^[e]	0.25
4b	<i>poly</i> -(3PyDBSMA) p56 ^[93]	46	+1535	+1397 ^[e]	1
5	<i>poly</i> -(D3PyMA) p53 ^[93]	32	+708	-320 ^[f]	1
6	<i>poly</i> -(D3PyMA) p53 ^[93]	78	+505	+100	2

^[a]DP: Polymerisationsgrad (degree of polymerization). ^[b]Drehwert unmittelbar nach Auflösen des Polymers; c=1, CHCl₃/F₃CCH₂OH (9:1, v/v). ^[c]Drehwert nach t Stunden bei 60°C in CHCl₃, c=1. ^[d]Eine signifikante Abnahme des Drehwertes wird nicht beschrieben. ^[e]Drehwertabnahme wird auf eine reversible Änderung der Seitenkettenkonformation zurückgeführt (vgl. Kapitel 4.4.3); nach Abkühlen der Lösung auf 25°C: $[\alpha]_{365}^{25} = +1515$. ^[f]Der negative Drehwert wird auf einen Einfluss der Endgruppe zurückgeführt, wodurch die Helices diastereomer werden (vgl. Kapitel 4.3.1).

Im Gegensatz zu *poly*-(D2PyMA) **p52** (s. Abbildung 4.15) beobachteten Okamoto et al. etwa bei *poly*-(2PyDBSMA) **p55** keine Drehwertabnahme in Lösung (Tabelle 4.3, #1-3; in dieser Untersuchung sind nur die $[\alpha]_{365}$ -Werte angegeben).^[98] Auch der Vergleich von *poly*-(3PyDBSMA) **p56** und *poly*-(D3PyMA) **p53** zeigt, dass der Drehwert in Lösung lediglich beim Dibenzosuberyl-Derivat weitgehend konstant ist (Tabelle 4.3, #3-4).

Die Verbrückung zweier Aryl-Ringe hat keine nachteiligen Effekte auf die Löslichkeit der Polymere und die Einheitlichkeit der Mikroumgebungen der Donor-Atome. Allerdings ist die Polymerisation von Methacrylaten mit zwei verbundenen Aryl-Ringen oft schwieriger (vgl. Kapitel 4.2). So werden für die vollständige Polymerisation von 2PyDBSMA **p55** unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen deutlich längere Reaktionszeiten benötigt als für die Polymerisation von D2PyMA **p52**.^[58, 98] Zudem haben Okamoto et al. festgestellt, dass die Trennleistungen von chiralen Säulen mit *poly*-(2PyDBSMA) **p55** als Trägermaterial schlechter sind als solche mit *poly*-(D2PyMA) **p52** als stationäre Phasen.^[98] Als möglicher Grund wird angegeben, dass die Estergruppe im Dibenzosuberyl-Derivat keine (für die chirale Erkennung evtl. wichtige) Propeller-Struktur einnehmen kann. Nimmt man die Trennleistung von chiralen Säulen als Maß für die Stärke einer asymmetrischen Induktion in Katalysereaktionen, wären die Polymethacrylate mit zwei verbrückten Phenyl-Ringen weniger gut geeignet als die unverbrückten Analoga.

Wenn sowohl mit den Diphenyl- als auch mit den Dibenzosuberyl-Derivaten Polymethacrylate mit stabiler Helix-Struktur erhalten werden, wird man daher die Diphenyl-derivatisierten Methacrylate bevorzugen.

Neben dem sterischen Anspruch der Seitenkette gibt es aber noch andere Faktoren, welche die Stabilität der helikalen Struktur eines Polymethacrylates in Lösung bestimmen. Aus diesen Faktoren können weitere Möglichkeiten abgeleitet werden, wie man auch mit sterisch weniger anspruchsvollen Substituenten (z. B. einer Pyridyl-Gruppe) in der Seitenkette Polymere mit stabiler Helix-Konformation in Lösung erhalten kann.

Abhängigkeit der Helix-Stabilität von der Kettenlänge

Okamoto et al. haben festgestellt, dass die Konformationsstabilität eines Polymethacrylates bei Vergrößerung der Kettenlänge zunimmt. Während etwa der

Drehwert von *poly*-(D2PyMA) **p52** mit DP = 27 innerhalb von 2 Stunden auf $[\alpha]_{365}^{25} = +90$ zurückgeht, bleibt die optische Aktivität von **p52** mit DP = 81 bei 60°C in CHCl₃ über 5 Stunden nahezu konstant (Tabelle 4.4, #1-3).^[91] Für diese Stabilisierung wird die Bildung von Polymer-Aggregaten verantwortlich gemacht, die man nur bei längeren Ketten von **p52** beobachtete.^[91]

Eine Abhängigkeit der Helix-Stabilität von der Kettenlänge wird auch bei *poly*-(PB2PyMA) **p59** beobachtet (Tabelle 4.4, #4-5). Allerdings tritt in diesem Fall selbst bei langen Ketten eine signifikante Mutarotation in Lösung auf. Zum Beispiel nimmt der Drehwert eines gelösten Polymers mit DP = 81 bei Raumtemperatur innerhalb von 5 Stunden um über 40% ab (Tabelle 4.4, #5).^[64] *Poly*-(PB2PyMA) **p59** mit noch längeren Ketten wurden nicht untersucht. Ein Grund dafür könnte sein, dass diese Polymere nicht mehr löslich sind.

Tabelle 4.4: Abhängigkeit der Drehwertentwicklung gelöster Polymethacrylate von der Länge der Polymerkette.

#	Polymer	DP ^[a]	$[\alpha_0]_{365}^{25}$ ^[b]	$[\alpha_t]_{365}^{25}$ ^[c]	t [T] [h [°C]] ^[d]
1	<i>poly</i> -(D2PyMA) p52 ^[91]	27	+1325	+90	2 [60]
2a	<i>poly</i> -(D2PyMA) p52 ^[91]	45	+1406	+1325	2 [60]
2b	<i>poly</i> -(D2PyMA) p52	45	+1406	+1325	5 [60]
3	<i>poly</i> -(D2PyMA) p52 ^[91]	81	+1675	+1560	5 [60]
4a	<i>poly</i> -(PB2PyMA) p59 ^[64]	54	+904	+260	2 [25]
4b	<i>poly</i> -(PB2PyMA) p59	54	+904	0	5 [25]
5	<i>poly</i> -(PB2PyMA) p59 ^[64]	81	+1302	+750	5 [25]

^[a]DP: Polymerisationsgrad (degree of polymerization). ^[b]Drehwert unmittelbar nach Auflösen des Polymers; c=1, CHCl₃/F₃CCH₂OH (9:1, v/v). ^[c]Drehwert nach t Stunden bei 60°C in CHCl₃, c=1. ^[d]Drehwert nach t Stunden bei T °C in CHCl₃/F₃CCH₂OH (9:1, v/v), c=1.

Durch Erhöhung des Polymerisationsgrades kann die Helix-Struktur also auf sehr einfache Weise und ohne Einfluss von Kriterien wie Darstellbarkeit der Polymere, Mikroumgebungen der Donor-Atome oder Anzahl der Chiralitätselemente stabilisiert werden. Allerdings sind die meisten Polytriarylmethylmethacrylate nur bis zu Kettenlängen von etwa 80 löslich. Daher erhält man mit dieser Methode nicht von allen Methacrylaten Polymere mit starrer Helix-Konformation.

Einfluss von Zentrochiralität in der Seitenkette auf die Helix-Stabilität

Durch ein stereogenes Zentrum in der Seitenkette werden die beiden Helix-Konformationen diastereomer (vgl. Kapitel 4.3.1). Bei einer in Lösung labilen Helix wird dadurch die thermodynamisch stabilere Struktur begünstigt. Das Einbringen von

Chiralitätselementen in der Seitenkette ist somit auch eine Möglichkeit zur Stabilisierung der Helix-Struktur.

Die Helix-Struktur von *poly*-(PPymTMA) **p61** beispielsweise ist in Lösung labil, die optische Aktivität eines einhändig-helikalen Polymers ($[\alpha]_{365}^{25} = +1417$, DP = 39) aus (*rac*)-**61** nimmt in CHCl₃ schnell ab (Tabelle 4.5, #1).^[99] Bei dem entsprechenden Polymer aus enantiomerenreinem (+)-**61**, das durch Enantiomerentrennung aus (*rac*)-**61** erhalten wurde, ist der Drehwert ($[\alpha]_{365}^{25} = +1456$, DP=24) in Lösung hingegen nahezu konstant (Tabelle 4.5, #2).^[100] Dies lässt darauf schließen, dass in diesem Fall die (+)-Helix die thermodynamisch stabilere Konformation ist. Entsprechend beobachtet man bei isotaktischem *poly*-((+)-PPymTMA) **p61** mit einem niedrigen oder sogar negativen Drehwert Mutarotation: Die Drehwerte nähern sich in Lösung jeweils einem hohen positiven Wert an (Tabelle 4.5, #3-4). Dies kann als eine Art ‚Reparatur‘ der einhändig-helikalen Konformation durch die Zentrochiralität in der Seitenkette betrachtet werden.

Tabelle 4.5: Entwicklung der Drehwerte von *poly*-(PPymTMA) p61 in Lösung.^[99, 100]

#	Polymer	DP [a]	$[a_0]_{25}^{365}$ [b]	$[a_t]_{25}^{365}$ [c]	t (h)
1	(+)- <i>poly</i> -(<i>rac</i> -PPymTMA) ^[d] p61	39	+1417	+214	10
2	(+)- <i>poly</i> -((+)-PPymTMA) ^[e] p61	24	+1456	+1460	10
3	(<i>rac</i>)- <i>poly</i> -((+)-PPymTMA) ^[f] p61	30	+262	+1370	15
4	(-)- <i>poly</i> -((+)-PPymTMA) ^[g] p61	49	- 845	+1480	30

[a]DP: Polymerisationsgrad (degree of polymerization). [b]Drehwert unmittelbar nach Auflösen des Polymers; c=1, CHCl₃. [c]Drehwert nach t Stunden bei 60°C in CHCl₃, c=1. [d]polymerisiert mit DPEDA-Li/(+)-PMP. [e]polymerisiert mit FILi/(+)-PMP. [f]polymerisiert mit DPEDA-Li / TMEDA. [g]polymerisiert mit DPEDA-Li/ (-)-DDB.

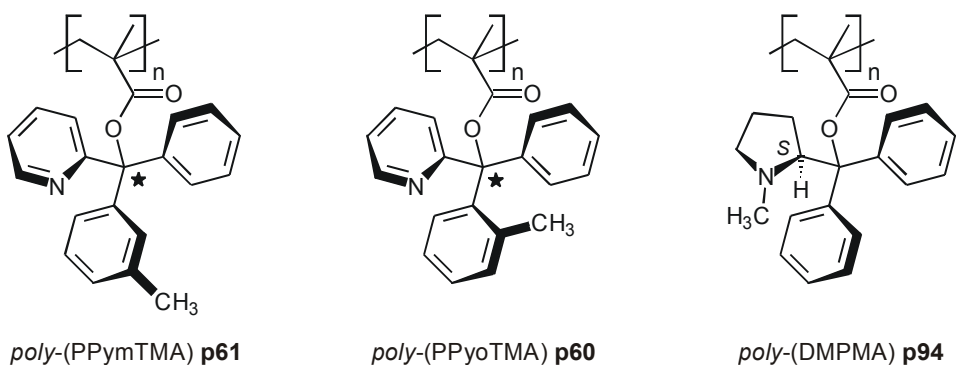


Abbildung 4.17: Beispiele für Polymethacrylate mit chiraler Seitenkette.

Neben der Stabilisierung der helikalen Struktur werden bei Polymethacrylaten mit chiralen Seitenketten weitere interessante (kooperative) Effekte beobachtet, wie z. B.

- Möglichkeit zur Polymerisation zu einhändig-helikalen Polymethacrylaten mit achiralen Basenpaaren als Initiator^[100-102] (z.B. mit DPEDA-Li/TMEDA bei (+)-PPymTMA **61**, vgl. Tabelle 4.5, #3),
- Synthese von helikal-chiralen Copolymeren aus TrMA **41** und (-)-PPyoTMA **60** durch radikalische Polymerisation,^[86]
- enantiomerendifferenzierende Polymerisation von (*rac*)-PPyoTMA **60**,^[103, 104]
- ‚majority-rule‘-Polymere (vgl. Kapitel 3.1) aus enantiomerenangereichertem PPyoTMA **60**,^[86]
- pH-Wert abhängiger Helix-Drehsinn von *poly*-(DMPMA) **p94**.^[101]

Die kooperativen Effekte sind allerdings nicht so ausgeprägt wie etwa bei den Polyisocyanaten (vgl. Kapitel 3.1).

Allerdings muss man bei Polymeren dieser Art die Monomere enantiomerenrein herstellen. Der entscheidende Nachteil ist jedoch, dass die optische Aktivität immer auch von der Zentrochiralität der Seitenketten beeinflusst wird. Bei Einsatz der Polymere als chirale Liganden in Katalysereaktionen ist somit ein möglicher Enantiomerenüberschuss im Reaktionsprodukt nicht notwendigerweise eine alleinige Folge der helikalen Überstruktur des Polymethacrylats. Zudem kann es evtl. zu kontraproduktiven Wechselwirkungen der verschiedenen Chiralitätselemente kommen (vgl. Kapitel 1). Daher werden in dieser Arbeit keine chiralen Methacrylate wie PPymTMA **61** verwendet.

Einfluss von Comonomeren auf die Helix-Stabilität

Ren et al. haben herausgefunden, dass die Helix-Konformationen von statistischen Triarylmethylmethacrylat-Copolymeren (Monomer-Verhältnisse 1:1) ähnlich stabil sind wie die des entsprechenden Homopolymers mit der rigideren Helix-Struktur. So nimmt beispielsweise der Drehwert von *poly*-(D2PyMA-*co*-PB2PyMA) **p95** ähnlich schnell ab wie der des stabileren Homopolymers *poly*-(D2PyMA) **p52** (Tabelle 4.2, #1-2).^[87] Die Drehwerte von *poly*-(TrMA-*co*-D2PyMA) **p96** und *poly*-(TrMA-*co*-PB2PyMA) **p88** (Tabelle 4.6, #2-3) sind hingegen in Lösung (fast) so stabil wie der des Homopolymers *poly*-(TrMA) **p41** (Tabelle 4.2, #1).

Diese Stabilisierung wird auf einen kooperativen Effekt zurückgeführt, bei dem die Helix-Stabilität von statistischen 1:1-Copolymeren durch das Monomer bestimmt wird, dessen Homopolymer in Lösung die stabilere Helix-Struktur aufweist.^[87] Das heißt, die

helikale Struktur eines Polymethacrylats kann stabilisiert werden durch Copolymerisation mit Methacrylaten, deren Homopolymere in Lösung starre Helix-Konformationen besitzen.^[87, 105]

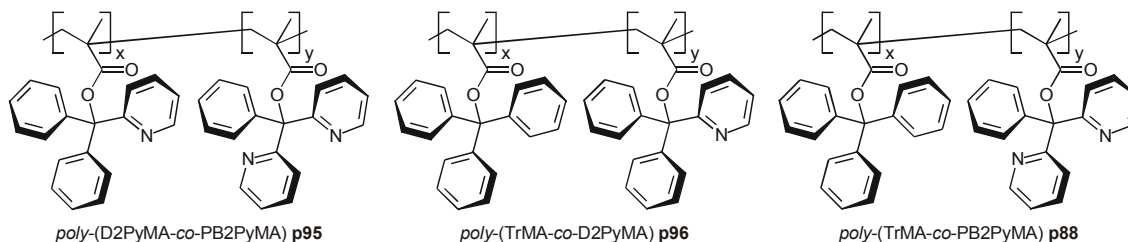


Abbildung 4.18: Beispiele für statistische Copolymere.

Tabelle 4.6: Stabilisierung des Drehwertes von gelösten Polymethacrylaten durch Copolymerisation.^[87]

#	Polymer	DP ^[a]	$[\alpha_0]_D^{25}$ ^[b]	$[\alpha_t]_D^{25}$ ^[c]	t (h)
1	$\text{poly}-(\text{D2PyMA-co-PB2PyMA})$ ^[d] p95	44	+380	+74	96
2	$\text{poly}-(\text{TrMA-co-D2PyMA})$ ^[e] p96	59	+382	+382	96
3	$\text{poly}-(\text{TrMA-co-PB2PyMA})$ ^[f] p88	59	+382	+330	96

^[a]DP: Polymerisationsgrad (degree of polymerization). ^[b]Drehwert unmittelbar nach Auflösen des Polymers; c=1, CHCl₃/F₃CCH₂OH (9:1, v/v). ^[c]Drehwert nach t Stunden bei 25°C in CHCl₃/F₃CCH₂OH (9:1, v/v), c=1. ^[d][D2PyMA]:[PB2PyMA] = 1:1. ^[e][TrMA]:[D2PyMA] = 1:1. ^[f][TrMA]:[PB2PyMA] = 1:1.

Die Copolymere sind in üblichen organischen Lösungsmitteln löslich und können durch Polymerisation mit DPEDA-Li/PMP als Initiator in hohen Ausbeuten erhalten werden. Bei statistischer Verteilung der Comonomere entlang der Polymerkette entstehen außerdem keine neuen Chiralitätselemente.

Bei Einsatz dieser Polymere als chirale Liganden von Übergangsmetallkatalysatoren sind aber (durch die statistische Verteilung der Comonomere) nicht alle Mikroumgebungen der katalytisch aktiven Zentren exakt identisch. Dies könnte zu verringerten Enantioselektivitäten der Katalysesysteme führen (vgl. Kapitel 1). Daher wurden die Untersuchungen in dieser Arbeit mit Homopolymeren begonnen.

Man kann also durch geeignete Wahl der Monomere und der Polymerisationsbedingungen Polymethacrylate sowohl mit starren als auch mit dynamischen Helices herstellen. Für Polymethacrylate mit in Lösung labilen Helix-Strukturen gibt es verschiedene Methoden zur Stabilisierung der helikalen Konformation: Erhöhung des Polymerisationsgrades, geeignete Verbrückung zweier Aryl-Ringe, Copolymerisation mit TrMA **41** oder Einführen von Zentrochiralität in die

Seitenkette. Mit Hilfe dieser Methoden wird auch der Konstitutionsraum für die Herstellung von konformationsstabilen, helikalen Polymethacrylaten mit Donor-Atomen in der Seitenkette erweitert.

Für den Einsatz als Liganden in Übergangsmetallkatalysen kommen verschiedene literaturbekannte, helikal-chirale Polymethacrylate mit Stickstoff-Donor-Atomen in der Seitenkette in Frage (vgl. Abbildung 4.1). Alle bislang aufgestellten Kriterien werden aber besonders gut von *poly*-(D2PyMA) **p52** erfüllt:

- Herstellung des einhändig-helikalen Polymers in guten Ausbeuten literaturbekannt,
- löslich in Lösungsmitteln wie THF, Toluol oder CH₂Cl₂, aber ausfällbar z. B. in Hexan, Et₂O oder MeOH,
- in Lösung konformationsstabile Helix bei langen Ketten (vgl. Tabelle 4.4),
- keine Chiralitätselemente außer der helikalen Überstruktur (und evtl. Propeller-Konformation der Triarylmethyl-Gruppe, vgl. 4.4.3),
- Möglichkeit zur Komplexierung von Metallen über Stickstoff-Atom,
- nach einer Komplexierung sollten sich die Metalle in identischer Mikroumgebung befinden,
- literaturbekannte Fähigkeit zur Enantiomerendifferenzierung bei Einsatz als stationäre Phase in chiralen Säulen.

Daher wurden die Untersuchungen in dieser Arbeit mit *poly*-(D2PyMA) **p52** begonnen.

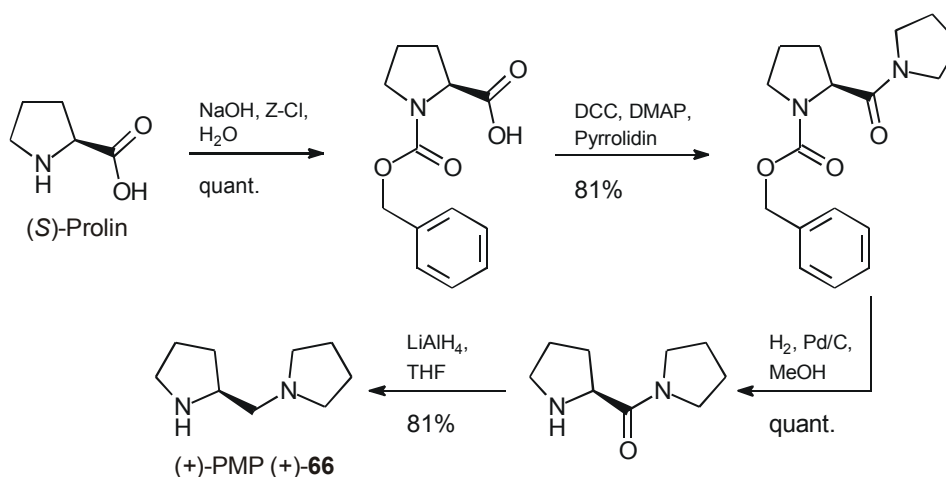
5 Polymethacrylate mit einer Pyridyl-Gruppe pro Repetiereinheit

5.1 Diphenyl-2-pyridylmethyldimethacrylat (D2PyMA)

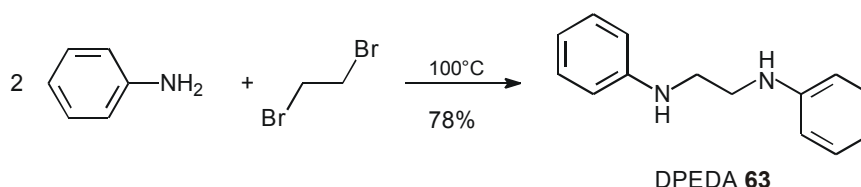
5.1.1 Synthese des Monomers und Polymerisation

Die Herstellung des Monomers erfolgte entsprechend Schema 4.1 A und Schema 4.2 nach Vorschriften von Okamoto^[59] aus 2-Brompyridin, Benzophenon und Methacrylsäurechlorid in 34% Ausbeute (bezogen auf 2-Brompyridin).

Die zur gangselektiven Polymerisation benötigten Verbindungen (*S*)-(+)-Pyrrolidinomethylpyrrolidin ((+)-PMP, (+)-**66**) und Diphenylethylendiamin (DPEDA **63**) wurden nach literaturbekannten Synthesen entsprechend Schema 5.1 bzw. Schema 5.2 hergestellt.^[106-108]



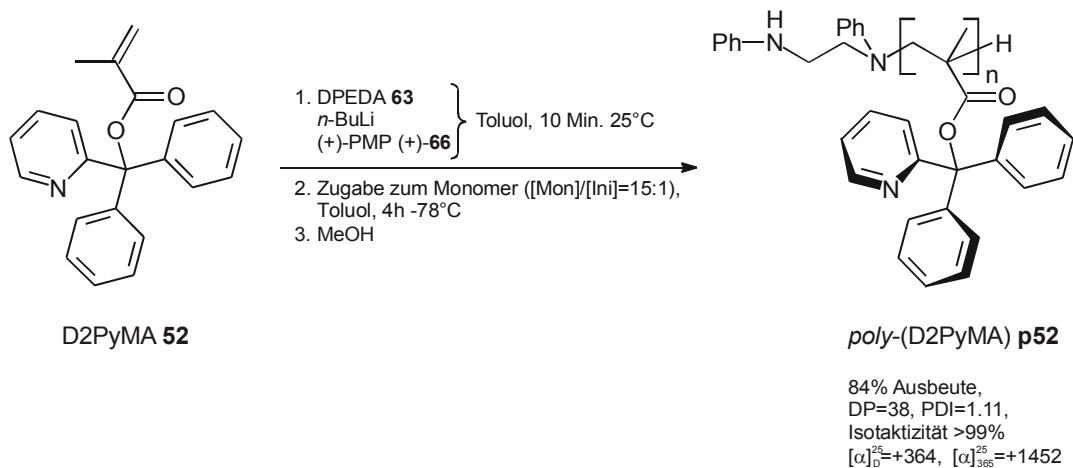
Schema 5.1: Darstellung von PMP **66**.



Schema 5.2: Darstellung von DPEDA **63**.

Die gangselektive anionische Polymerisation nach Standardbedingungen^[60] (vgl. Kapitel 4.2) liefert hoch isotaktisches (+)-*poly*-(D2PyMA) **p52** in 84% Ausbeute

(Benzol-Hexan unlöslicher Anteil), mit enger Molgewichtsverteilung und hoher optischer Aktivität (Schema 5.3). Der Drehwert ist leicht über dem von literaturbekannten, einhändig-helikalen *poly*-(D2PyMA) **p52** ($[\alpha]_{365}^{25} = +1406$ bei DP=30).^[91]



Schema 5.3: Gangselektive anionische Polymerisation von D2PyMA **52**.

Die Bestimmung von Polymerisationsgrad DP, Polydispersitätsindex PDI und des Anteils an isotaktisch konfigurierter Hauptkette erfolgte mit Hilfe von GPC-Untersuchungen (PMMA-Standard) bzw. ¹H-NMR-Untersuchungen des nach saurer Hydrolyse und anschließender Methylierung (entsprechend Schema 4.6) aus *poly*-(D2PyMA) **p52** erhaltenen Polymethylmethacrylats (PMMA **p43**) (vgl. Kapitel 4.4).

5.1.2 Versuche zur Komplexierung von Übergangsmetallen

Die Komplexierungseigenschaften von monomerem und polymerem D2PyMA **52** wurden mit mehreren Übergangsmetallen untersucht. Dazu wurden Lösungen aus äquimolaren Mengen Ligand und Metallprecursor zusammengegeben und unter den in den Tabellen aufgeführten Reaktionsbedingungen gerührt. Bei Verwendung von monomerem D2PyMA **52** als Ligand wurde dann das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand im Hochvakuum getrocknet und NMR-spektroskopisch untersucht. Hier wurde vor allem auf im Vergleich zu D2PyMA **52** unterschiedliche Verschiebungen der Pyridyl-Protonen geachtet, die auf eine erfolgreiche Komplexierung hinweisen sollten. Bei Einsatz von *poly*-(D2PyMA) **p52** als Ligand wurde die Reaktionsmischung zur Aufarbeitung mit Et₂O verdünnt, der ausgefallene polymere Anteil (Et₂O_UL) abzentrifugiert, noch zweimal mit Et₂O „gewaschen“ (in Et₂O aufgeschlämmt und wieder abzentrifugiert) und anschließend getrocknet. Das Lösungsmittel des

Zentrifugats wurde abgezogen und der Rückstand (Et₂O_L) im Hochvakuum getrocknet. Sowohl der Et₂O_L- als auch der Et₂O_{UL}-Anteil wurden NMR-spektroskopisch untersucht. Hier sollten vor allem (stark verbreiterte) Signale der Liganden des Metallprecursors im Et₂O_{UL}-Anteil auf eine erfolgreiche Komplexierung hindeuten.

Beim Versuch, Rhodium mit **52** bzw. **p52** und [RhCl(COD)]₂ als Precursor zu komplexieren, konnten auf diese Weise nur die nicht umgesetzten Edukte nachgewiesen werden (s. Tabelle 5.1 und Kapitel 9.8.1/9.8.2).

Tabelle 5.1: Versuche zur Komplexierung von Rhodium mit monomerem und polymerem D2PyMA **52**.

52 / p52

# (MH-)	Ligand	Lösungsmittel	T (°C)	t (h)	D2PyMA 52 / Rh-D2PyMA ^[a]
1 (026)	D2PyMA 52	Benzol	70	16	0
2 (025)	<i>poly</i> -(D2PyMA) p52	CH ₂ Cl ₂	40	22	0
3 (022)	<i>poly</i> -(D2PyMA) p52	Benzol	70	22	0

^[a]bestimmt durch ¹H-NMR-Untersuchungen der Reaktionsmischung.

Tabelle 5.2: Versuche zur Komplexierung von Allylpalladiumchlorid-Dimer mit monomerem und polymerem D2PyMA **52**.

52 / p52

# (MH-)	Ligand	Lösungsmittel	T (°C)	t (h)	D2PyMA 52 / Pd-D2PyMA ^a
1 (136)	D2PyMA 52	CH ₂ Cl ₂	40	60	0
2 (143)	D2PyMA 52	Toluol	70	18	0
3 (185)	<i>poly</i> -(D2PyMA) p52	CH ₂ Cl ₂	25	96	0
4 (146)	<i>poly</i> -(D2PyMA) p52	CH ₂ Cl ₂	40	18	0
5 (144)	<i>poly</i> -(D2PyMA) p52	Toluol	70	8	0

^[a]bestimmt durch ¹H-NMR-Untersuchungen der Reaktionsmischung.

Auch eine Komplexierung von Palladium konnte bei Verwendung von Allylpalladiumchlorid-Dimer als Precursor trotz langer Reaktionszeiten und Reaktionstemperaturen bis 70°C nicht nachgewiesen werden (s. Tabelle 5.2 und Kapitel 9.10.1/ 9.10.11).

Bei Verwendung von Palladiumacetat als Precursor und D2PyMA **52** als Ligand deuten hingegen Tieffeld-Shifts – insbesondere der Protonen 4-H, 6-H und 7-H (Abbildung 5.1) – darauf hin, dass eine teilweise Komplexierung stattgefunden hat. Die (durch Integration der Signale von 7-H bestimmten) Verhältnisse von unkomplexiertem und komplexiertem D2PyMA **52** sind in Tabelle 5.3 aufgeführt.

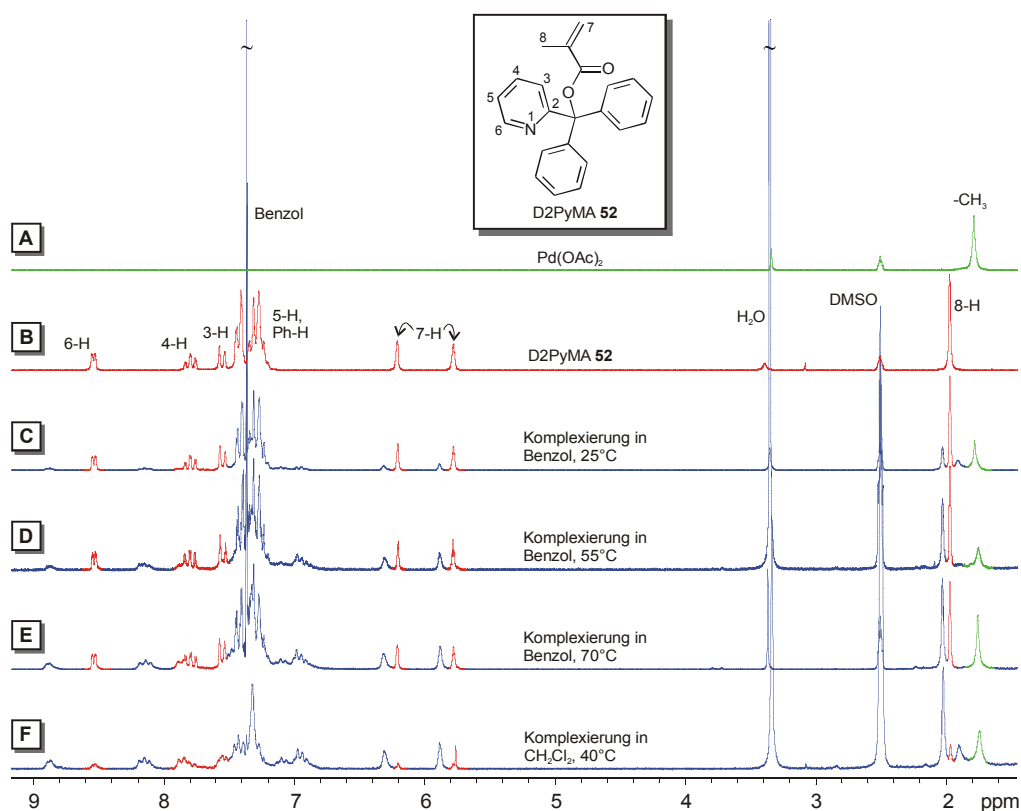


Abbildung 5.1: Ausschnitte aus den ^1H -NMR-Spektren von (A) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, (B) D2PyMA **52** und (C)-(F) der Rohsubstanzen nach Reaktion von $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ mit **52** unter den in Tabelle 5.3 angegebenen Reaktionsbedingungen (200 MHz, d^6 -DMSO, 300K).

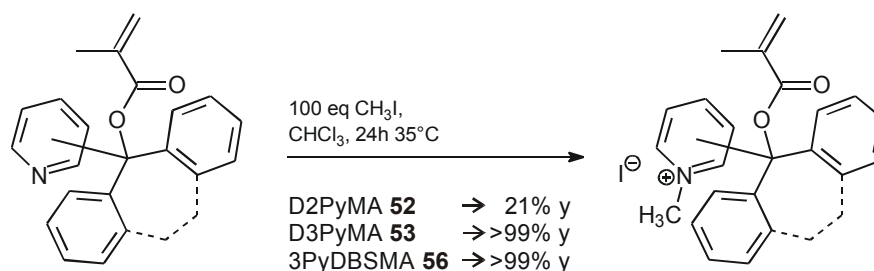
Bei entsprechenden Versuchen mit *poly*-(D2PyMA) **p52** konnte allerdings nur ein in üblichen organischen Lösungsmitteln (CH_2Cl_2 , Toluol, DMSO, ...) unlöslicher Feststoff erhalten werden, so dass diese Verbindungen nicht weiter untersucht wurden.

Tabelle 5.3: Versuche zur Komplexierung von Palladiumacetat mit D2PyMA **52**.

D2PyMA **52**

# (MH-)	Ligand (Spektrum ^[a])	Lösungsmittel	T (°C)	t (h)	D2PyMA 52 / Pd-D2PyMA ^[b]
1 (027)	D2PyMA 52 (C)	Benzol	25	48	1 : 0.3
2 (056)	D2PyMA 52 (D)	Benzol	55	12	1 : 1
3 (059)	D2PyMA 52 (E)	Benzol	70	2	1 : 1.5
4 (060)	D2PyMA 52 (F)	CH ₂ Cl ₂	40	18	1 : 3

^[a]s. Abbildung 5.1. ^[b]Bestimmt durch ¹H-NMR-Untersuchungen der Reaktionsmischung.


Schema 5.4: Quaternisierung der Stickstoff-Atome von D2PyMA **52**, D3PyMA **53** und 3PyDBSMA **56** nach Okamoto.^[109]

Die Schwierigkeiten bei der Komplexierung von Übergangsmetallen mit **52** bzw. **p52** werden auf eine starke sterische Abschirmung der Stickstoff-Atome in den 2-Pyridyl-Gruppen zurückgeführt. Auf eine solche Abschirmung führen Okamoto et al. auch den geringen Umsatz von 21% bei der Quaternisierung der Stickstoff-Atome von D2PyMA **52** mit Methyljodid zurück (Schema 5.4).^[109]

Die sterische Abschirmung der Stickstoff-Atome sollte aber beim Übergang von 2-Pyridyl- zu 3-Pyridyl-derivatisierten Methacrylaten abnehmen. Hierauf deuten ebenfalls die von Okamoto et al. durchgeführten Quaternisierungsversuche hin: Die Stickstoff-Atome von D3PyMA **53** und 3PyDBSMA **56** (sowie von den entsprechenden Polymeren) lassen sich mit Methyljodid quantitativ quaternisieren (s. Schema 5.4).^[109]

Da die Helix-Struktur von *poly*-(3PyDBSMA) **p56** im Gegensatz zu der von *poly*-(D3PyMA) **p53** in Lösung konformationsstabil ist (vgl. Tabelle 4.3), wurde das Dibenzosuberyl-Derivat **p56** für weitere Untersuchungen herangezogen.

5.2 3-Pyridyl-dibenzosuberylmethacrylat (3PyDBSMA)

5.2.1 Synthese des Monomers und Polymerisation

Die Synthese von 3PyDBSMA **56** erfolgte entsprechend Schema 4.1 A und Schema 4.2 nach abgewandelter Literaturvorschrift^[92] aus 3-Brompyridin, Dibenzosuberon und Methacrylsäurechlorid in 67% Gesamtausbeute (bezogen auf Dibenzosuberon, Lit.: 43%).

Tabelle 5.4: Gangselektive Polymerisation von 3PyDBSMA **56**.

3PyDBSMA **56**

1. DPEDA **63**
n-BuLi
 PMP **66** } Toluol, 10 Min. 25°C

2. Zugabe zum Monomer ([Mon]/[Ini]=15:1),
 Toluol, 48 h -78°C
 3. MeOH

poly-(3PyDBSMA) **p56**

#	Polymer	Initiator	Ausbeute (%) ^[a]	DP ^[b]	PDI ^[b]	% <i>mm</i> ^[c]	$[\alpha]_{365}^{25}$ ^[d]
1	(+)- p56	(+)-PMP	63	24	1.23	>99	+1372
2	(-)- p56	(-)-PMP	59	29	1.12	>99	-1474
3	(<i>rac</i>)- p56	(<i>rac</i>)-PMP	50	31	1.21	>99	0

^[a]Benzol-Hexan-unlösliche Fraktion. ^[b]Aus GPC-Untersuchung (PMMA-Standard) des nach saurer Hydrolyse und anschließender Methylierung mit Diazomethan erhaltenen PMMA. ^[c]Aus ¹H-NMR-Untersuchung des erhaltenen PMMA. ^[d]c=1 in CHCl₃/F₃CCH₂OH (9:1, v/v).

Die gangselektive anionische Polymerisation nach Protokollen von Okamoto (vgl. Kapitel 4.2) ergibt rein isotaktisches **p56** in guten Ausbeuten und engen Molgewichtsverteilungen (Tabelle 5.4). Mit (+)-PMP (+)-**66** als Ligand erhält man einhändig-helikales (+)-*poly*-(3PyDBSMA) (+)-**p56** mit einem hohen positiven Drehwert. Die optische Aktivität entspricht dabei der des literaturbekannten einhändig-helikalen *poly*-(3PyDBSMA) **p56** ($[\alpha]_{365}^{25}$ = +1601 bei DP=46).^[92]

Bei Verwendung von (-)-**66**, welches analog zu (+)-**66** aus (*R*)-Prolin hergestellt wurde (vgl. Schema 5.1), konnte hingegen (-)-**p56** mit einem hohen negativen Drehwert und somit mit dem umgekehrten Helix-Sinn wie (+)-**p56** isoliert werden.

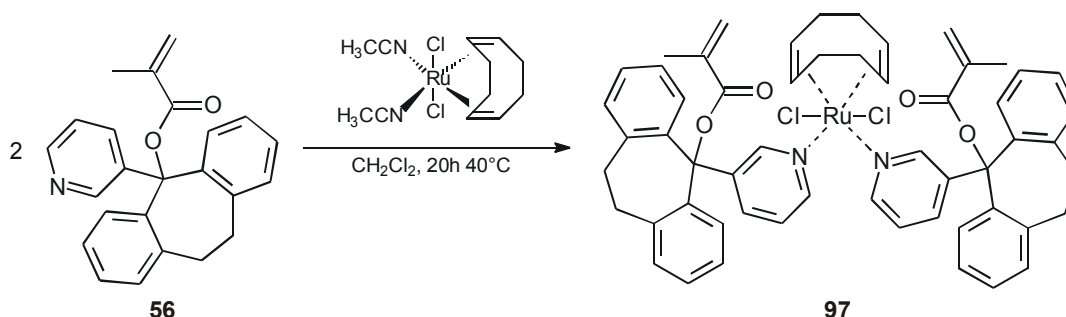
Mit (*rac*)-PMP (*rac*)-**66** (synthetisiert aus (*rac*)-Prolin) gewinnt man schließlich optisch inaktives (*rac*)-poly-(3PyDBSMA) (*rac*)-**p56**, welches aus gleichen Anteilen an einhändigen (+)- und (-)-Helices besteht.

5.2.2 Versuche zur Komplexierung von Übergangsmetallen

Die Fähigkeit von monomerem und polymerem 3PyDBSMA **56**, Übergangsmetalle zu komplexieren, wurde mit Rhodium, Ruthenium und Palladium untersucht.

Eine Komplexierung von Rhodium mit 3PyDBSMA **56** gelang nicht. Nach Rühren einer Lösung aus 2 Äquivalenten **56** und 0.5 Äquivalenten $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ in Benzol für 20 Stunden bei 50°C und anschließendem Abziehen des Lösungsmittels konnten im ^1H -NMR-Spektrum des Rückstandes nur die nicht umgesetzten Edukte nachgewiesen werden (s. Kapitel 9.8.3).

Versuche mit $[(\text{COD})\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ lassen jedoch auf eine erfolgreiche Komplexierung von Ruthenium schließen (Schema 5.5): Nach Rühren einer Dichlormethanolösung von 1.1 Äquivalenten $[(\text{COD})\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ und 2 Äquivalenten 3PyDBSMA **56** für 20 Stunden bei 40°C war **56** laut DC-Untersuchungen vollständig umgesetzt. Im ^1H -NMR-Spektrum des Rohprodukts (Abbildung 5.2) sind ebenfalls keine Signale von unkomplexiertem 3PyDBSMA **56** mehr zu sehen. Stattdessen können im Vergleich zu **56** unterschiedliche Verschiebungen – insbesondere der Pyridyl-Protonen 2-H und 6-H – auf einen Ruthenium-Komplex **97** zurückgeführt werden.



Schema 5.5: Komplexierung von Ruthenium mit 3PyDBSMA **56**.

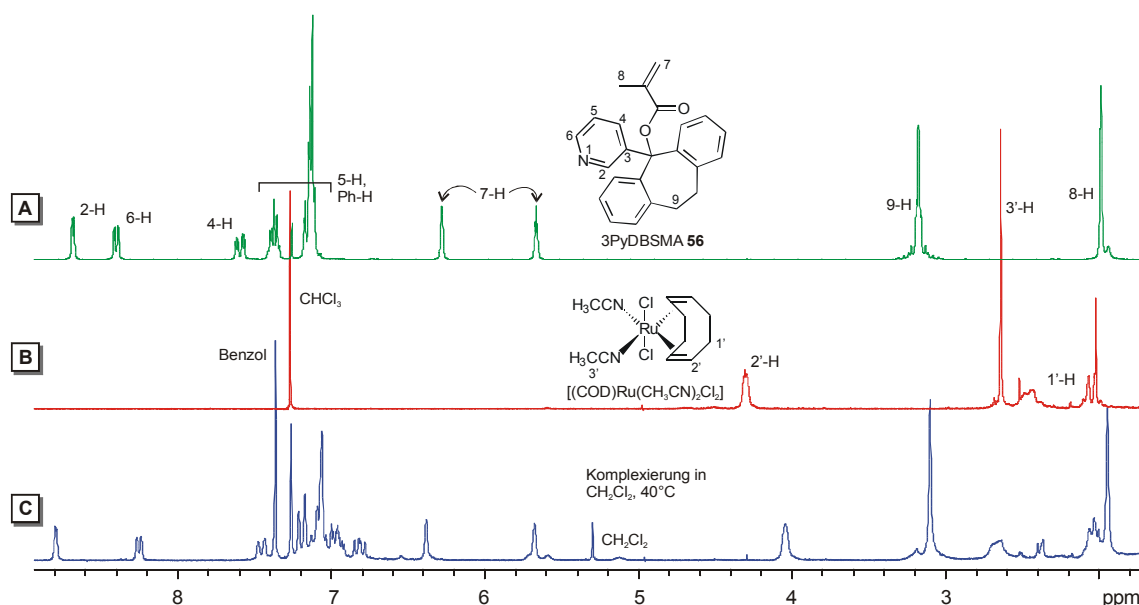
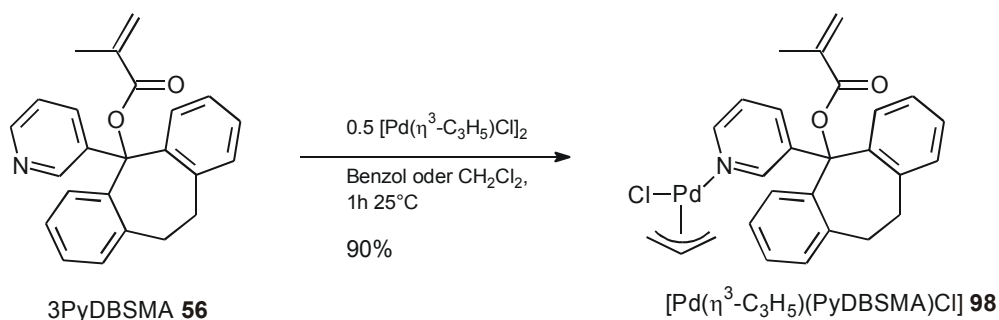


Abbildung 5.2: Ausschnitte aus den ¹H-NMR-Spektren von (A) 3PyDBSMA **56**, (B) [(COD)Ru(CH₃CN)₂Cl₂] und (C) des Rohprodukts nach Reaktion von [(COD)Ru(CH₃CN)₂Cl₂] und **56** für 20h bei 40°C in CH₂Cl₂ (200 MHz, CDCl₃, 300K).

Leider konnte der Precursor [(COD)Ru(CH₃CN)₂Cl₂] in mehreren Versuchen nur mit sehr schlechten Ausbeuten von 9% aus RuCl₃·xH₂O erhalten werden (Lit.: 45%, vgl. Kapitel 9.2.8), was vermutlich an der präparativ anspruchsvollen Umkristallisation dieses Komplexes in Acetonitril unter Inertbedingungen liegt. Da man zu diesem Zeitpunkt außerdem schon die Palladium-katalysierte allylische Substitution als Modellreaktion im Auge hatte (s. u.), wurde dieser Weg nicht weiterverfolgt. In einem kürzlich erschienenen Artikel beschreiben Trost et al. jedoch die Darstellung von [CpRu(CH₃CN)₃][PF₆], die ausgehend von [Ru(C₆H₆)Cl₂]₂ auch im Gramm-Maßstab in Ausbeuten von ca. 80% durchführbar ist.^[110] Weitere Untersuchungen zur Komplexierung von Ruthenium sollten daher mit diesem Precursor durchgeführt werden.

Der für die allylische Substitution als Katalysator in Frage kommende Palladium-Komplex **98** konnte durch einstündiges Rühren einer Lösung von äquimolaren Mengen 3PyDBSMA **56** und Allylpalladiumchlorid bei Raumtemperatur und durch anschließende Flash-säulenchromatographische Reinigung in einer sehr guten Ausbeute von 90% isoliert werden (Schema 5.6).



Schema 5.6: Darstellung von [Pd($\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5$)(3PyDBSMA)Cl] **98**.

Durch Umkristallisieren in wenig Toluol unter einer Argon-Atmosphäre wurden von **98** Kristalle erhalten, die einer Kristallstrukturanalyse unterzogen werden konnten (Abbildung 5.3).

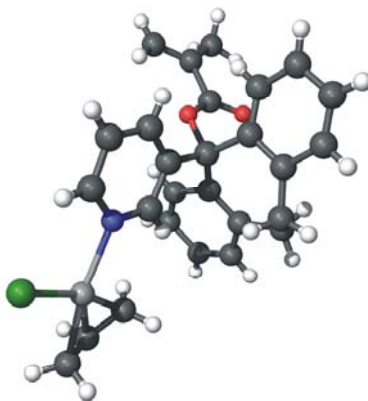
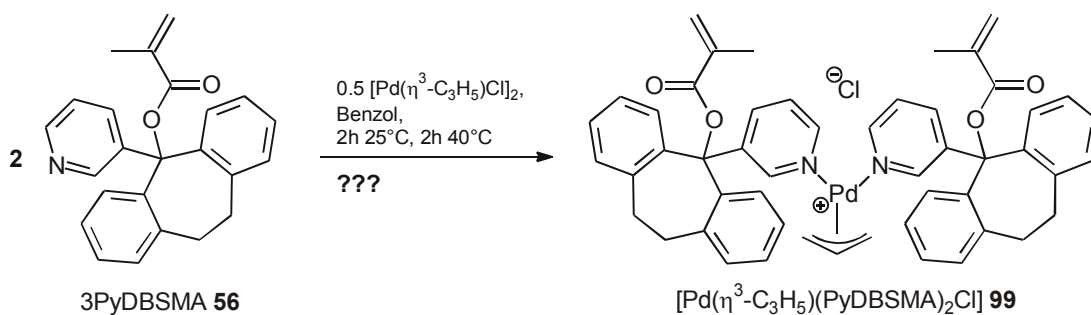


Abbildung 5.3: Kristallstruktur des Komplexes **98**.

Obwohl die Präzision der Strukturparameter aufgrund des hohen R-Werts von fast 12% nur gering ist, ist dies ein Konstitutionsbeweis. Es handelt sich um einen monodentaten Komplex, bei dem nur ein 3PyDBSMA **56** über das Stickstoff-Atom koordinativ an Palladium gebunden ist. Auch das Chlorid-Ion befindet sich in unmittelbarer Umgebung des Metallzentrums.

Ob der Komplex **99** mit zwei 3PyDBSMA-Liganden pro Palladium (s. Schema 5.7) entstehen kann, wurde ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht. Dazu wurde eine benzolische Lösung aus 3PyDBSMA **56** und Allylpalladiumchlorid mit einem Stickstoff-Palladium-Verhältnis von 2:1 zunächst 2 Stunden bei Raumtemperatur und dann 2 Stunden bei 40°C gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand im Hochvakuum getrocknet, in CD_2Cl_2 gelöst und NMR-Spektren bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen (Abbildung 5.4).



Schema 5.7: Versuch zur Darstellung von $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(3\text{PyDBSMA})_2\text{Cl}]$ **99**.

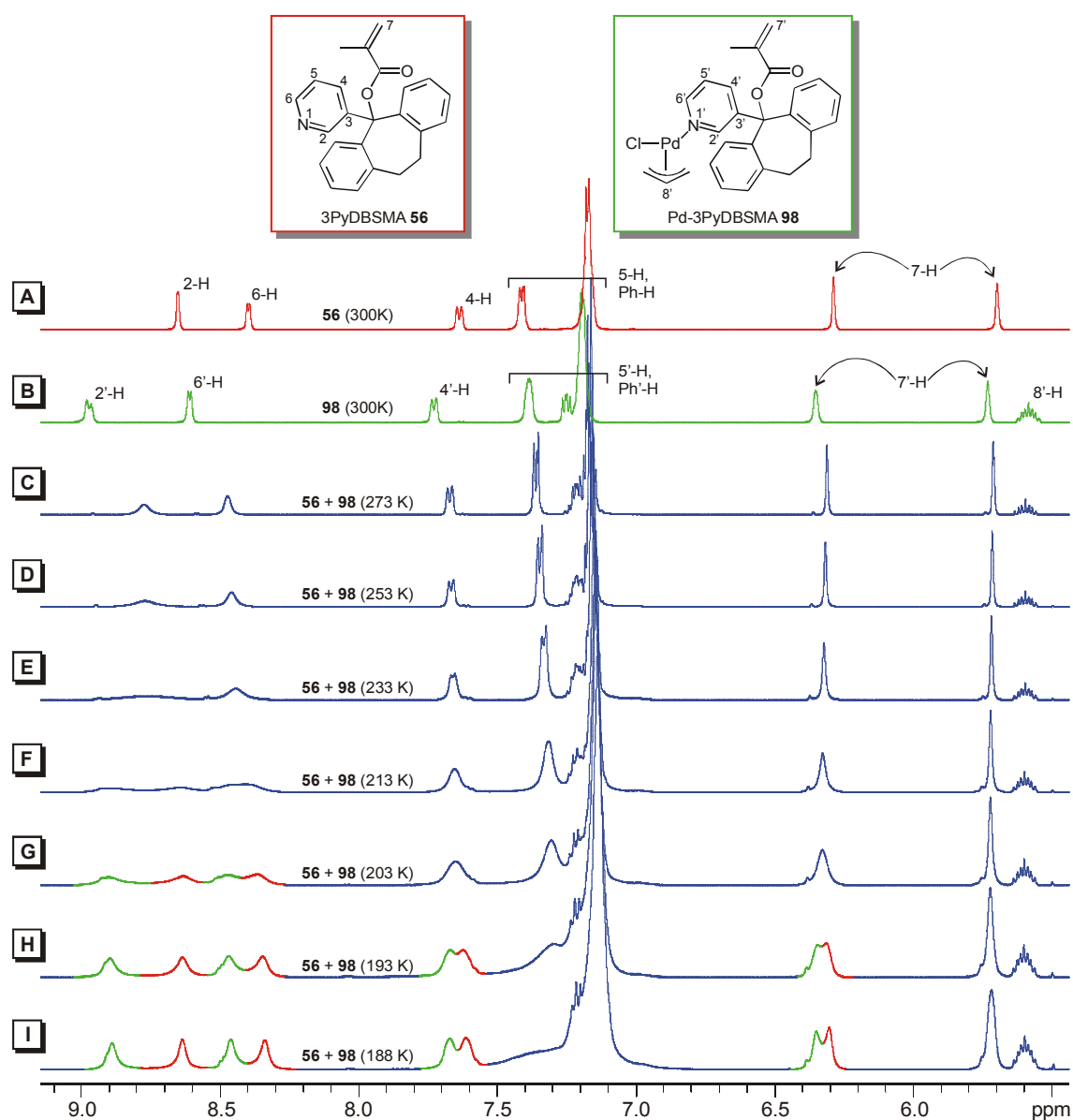
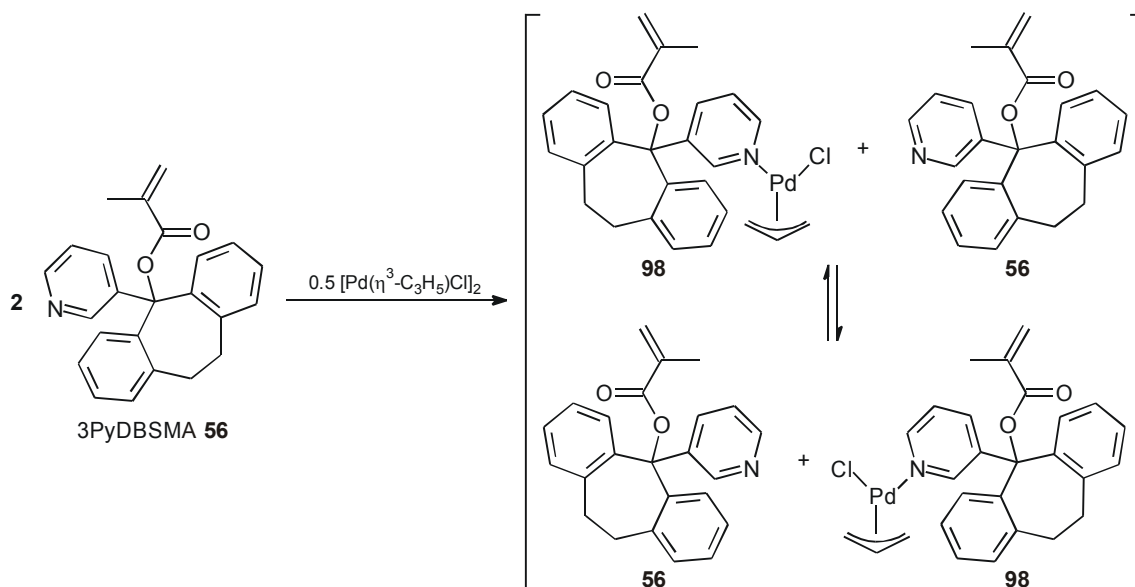


Abbildung 5.4: Ausschnitte aus den ^1H -NMR-Spektren von (A) 3PyDBSMA **56**, (B) Pd-3PyDBSMA **98** und (C)-(I) einer Lösung aus 3PyDBSMA **56** und Allylpalladiumchlorid mit $[\text{N}]/[\text{Pd}]=2:1$ bei den jeweils angegebenen Temperaturen (500 MHz, CD_2Cl_2).

Im Spektrum des Rohproduktes bei 273 K (Abbildung 5.4 C) erkennt man nur einen Signalsatz, wobei sich die ^1H -Verschiebungen deutlich sowohl von denen des unkomplexierten 3PyDBSMA **56** (A) als auch von denen des 1:1-Komplexes **98** (B) unterscheiden. Allerdings sind vor allem die Linien der Pyridyl-Protonen stark verbreitert. Kühlt man die Lösung ab (Abbildung 5.4 C-I), so beobachtet man zum einen, dass die chemischen Verschiebungen hier relativ temperaturunabhängig sind. Außerdem sieht man bei Temperaturen unter 210K (Abbildung 5.4 G-I) eine Aufspaltung der Signale in die des unkomplexierten 3PyDBSMA **56** (rot) und die des Komplexes **98** (grün).

Daraus wurde geschlossen, dass auch bei einem Überschuss **56** lediglich der monodentate Palladium-Komplex **98** entsteht, der sich jedoch in schnellem Austausch mit **56** befindet (Schema 5.8). Die koordinative Bindung zwischen Palladium und dem Stickstoff-Atom des 3PyDBSMA **56** ist also offensichtlich sehr labil.



Schema 5.8: Ligandenaustausch an Pd-3PyDBSMA **98** bei einem Überschuss 3PyDBSMA **56**.

Die Komplexierung von Allylpalladiumchlorid mit *polymerem* 3PyDBSMA **p56** wurde mit Hilfe 2-dimensionaler NMR-Spektroskopie untersucht (Abbildung 5.5).

Zunächst wurden (^1H , ^{13}C)-HSQC-Spektren von unkomplexiertem und komplexiertem 3PyDBSMA **56** sowie von unkomplexiertem *poly*-(3PyDBSMA) **p56** aufgenommen (Abbildung 5.5 A-C). In den Abbildungen sind jeweils die tieffeldigen Ausschnitte mit den Signalen der CH-Gruppen 1 und 2 neben den Stickstoff-Atomen zu sehen. Ein Vergleich der Spektren von monomerem und polymerem 3PyDBSMA **56** zeigt, dass

beim Übergang zum polymeren System die Differenz der ^1H -Verschiebungen zwischen den Signalen der beiden Stickstoff-flankierenden CH-Gruppen abnimmt (Abbildung 5.5 A/C). Die ^{13}C -Verschiebung für 1-C und 2-C beträgt allerdings in beiden Fällen etwa 148-148.5 ppm. Der Übergang von unkomplexiertem zu komplexiertem 3PyDBSMA **56** (Abbildung 5.5 A/B) wird hingegen begleitet von einem Tieffeld-Shift der ^{13}C -Verschiebungen von etwa 3 ppm (von ca. 148 ppm auf ca. 151 ppm).

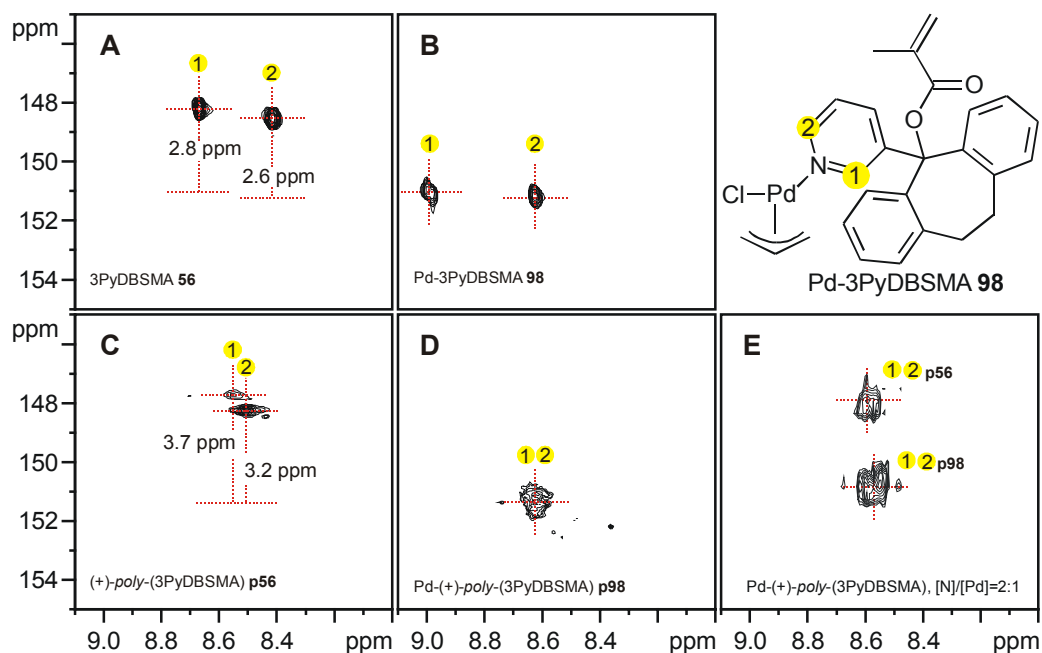


Abbildung 5.5: Tieffeld-Ausschnitte aus den (^1H , ^{13}C)-HSQC-Spektren von (A) unkomplexiertem und (B) komplexiertem 3PyDBSMA **56** bzw. von (C) unkomplexiertem und (D) komplexiertem *poly*-(3PyDBSMA) **p56** und (E) der Rohsubstanz nach Komplexierung mit einem Überschuss *poly*-(3PyDBSMA) **p56** ($[\text{N}]/[\text{Pd}]=2:1$) (500MHz, 300K, CD_2Cl_2).

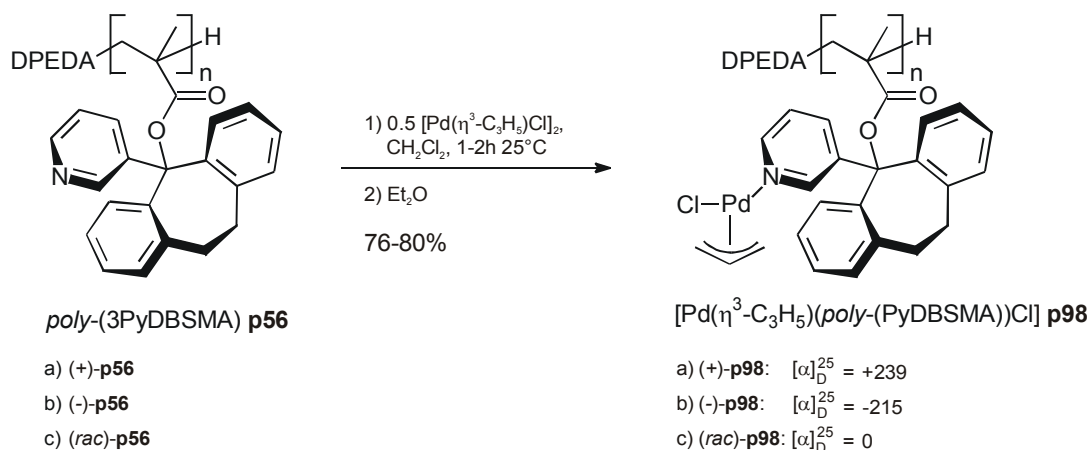
Als nächstes wurde ein entsprechendes (^1H , ^{13}C)-HSQC-Spektrum von einer Lösung aus äquimolaren Mengen **p56** und Allylpalladiumchlorid ($[\text{N}]/[\text{Pd}]=1:1$) aufgenommen (Abbildung 5.5 D). Darin erkennt man erwartungsgemäß eine Kombination der beiden oben beschriebenen Effekte: Im Vergleich zu unkomplexiertem *poly*-(3PyDBSMA) **p56** sind die ^{13}C -Signale von ca. 148 ppm auf etwa 151 ppm tieffeld-verschoben, im Vergleich zum monomeren Komplex ist die Differenz der Verschiebungen von 1-H und 2-H kleiner geworden. Damit wurde nachgewiesen, dass die Stickstoff-Atome von *poly*-(3PyDBSMA) **p56** koordinativ an die Palladium-Atome gebunden sind.

Um Einblicke in den Koordinationsmodus zu erhalten, wurde anschließend die Menge an **p56** auf ein Stickstoff-Palladium-Verhältnis von 2:1 erhöht und ebenfalls ein Korrelationsspektrum aufgenommen (Abbildung 5.5 E). Hier erscheinen neben den

Signalen des polymeren Palladium-Komplexes **p98** auch Signale von unkomplexiertem *poly*-(3PyDBSMA) **p56**.

Dies zeigt eindeutig, dass auch im polymeren System monodentate Palladium-Komplexe gebildet werden.

Die Synthese der polymeren Palladium-Komplexe **p98** erfolgte durch etwa einstündiges Rühren einer Lösung von äquimolaren Mengen *poly*-(3PyDBSMA) **p56** und Allylpalladiumchlorid-Dimer (bezogen auf Stickstoff bzw. Palladium) in CH₂Cl₂ bei Raumtemperatur (Schema 5.9). Nach Reinigung durch wiederholtes Ausfällen aus Et₂O konnten die Komplexe mit (+)-, (-)- und (*rac*)-*poly*-(3PyDBSMA) **p56** in ca. 80% Ausbeute isoliert werden. (+)-**p98** und (-)-**p98** als Ligand haben dabei einen ähnlichen spezifischen Drehwert, allerdings mit entgegengesetztem Drehsinn.



Schema 5.9: Darstellung der Palladium-*poly*-(3PyDBSMA)-Komplexe **p98**.

Die Überstrukturen von unkomplexiertem und komplexiertem *poly*-(3PyDBSMA) **p56** wurden mit Hilfe ihrer CD-Spektren genauer untersucht (Abbildung 5.6), wobei die Elliptizitäten auf die entsprechenden Monomer-Einheiten bezogen sind.

Die Spektren von unkomplexiertem und komplexiertem (*rac*)-*poly*-(3PyDBSMA) **p56** zeigen erwartungsgemäß keine chiroptischen Eigenschaften.

In den Spektren der positiv- bzw. negativ drehenden Polymere erkennt man hingegen jeweils zwei Banden: Eine bei etwa 237 nm durch das Carbonyl-Chromophor, die auf eine helikale Konformation des Rückgrates schließen lässt. Die andere bei etwa 267 nm ist auf eine chirale Umgebung der aromatischen Ringe zurückzuführen, wie sie etwa durch eine chirale Propeller-Konformation der Triarylmethyl-Gruppe (vgl. Kapitel 4.4.3) bewirkt wird.

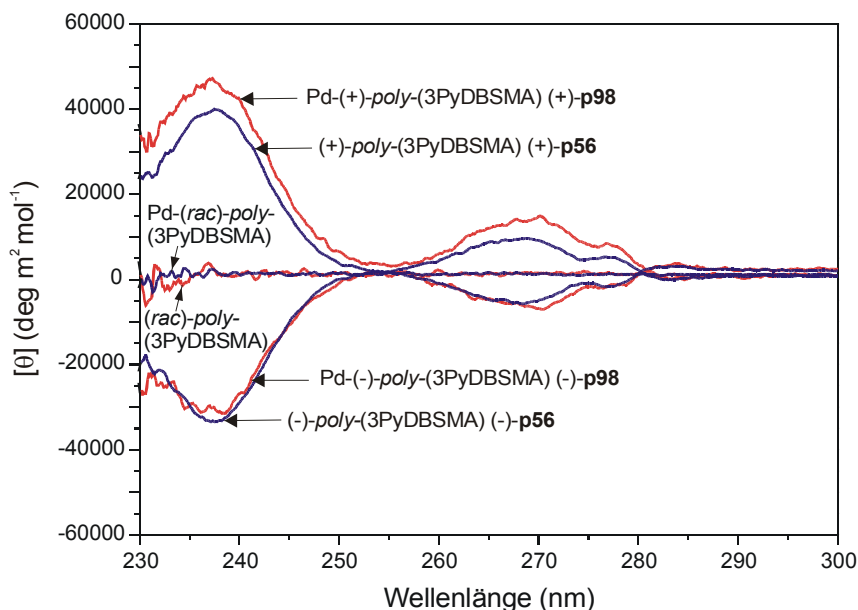


Abbildung 5.6: CD-Spektren von poly-(3PyDBSMA) **p56** und den entsprechenden Palladium-Komplexen (CH_2Cl_2 , 25°C ; $c = 37.2\text{--}38.8 \text{ nmol/mL}$, bezogen auf die jeweiligen Monomer-Einheiten).

Dabei sind die chiroptischen Eigenschaften von unkomplexiertem und komplexiertem poly-(3PyDBSMA) **p56** jeweils sehr ähnlich. Dies zeigt, dass die einhändig-helikale Überstruktur der Polymere durch die Komplexbildung nicht beeinträchtigt wird.

Weiterhin sind die Spektren von (+)- und (-)- $\text{Pd-poly-(3PyDBSMA)}$ **p98** nahezu spiegelbildlich. Die Polymere haben also sowohl einen entgegengesetzten Helix-Sinn des Rückgrates als auch eine entgegengesetzte (Propeller-) Konformation der Triarylmethyl-Gruppe.

Dass die helikalen Überstrukturen der polymeren Palladium-Komplexe in Lösung weitgehend konformationsstabil sind, zeigt der über 20 Stunden in Dichlormethan nahezu unveränderte Drehwert von (+)-**p98** (Abbildung 5.7).

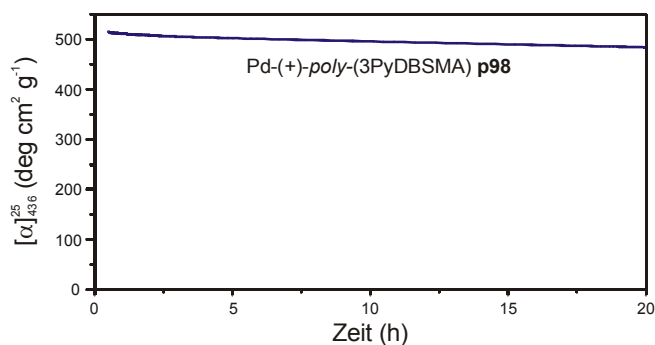


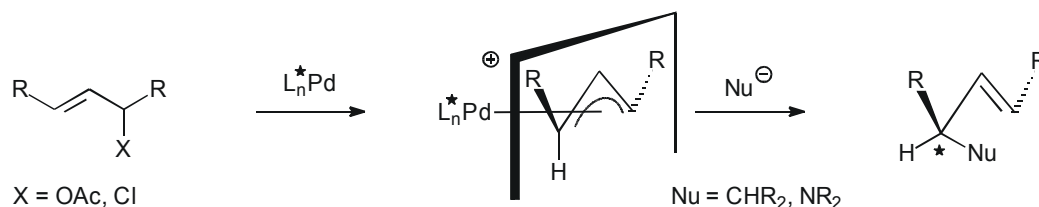
Abbildung 5.7: Drehwert-Zeit-Diagramm von $\text{Pd-(+)-poly-(3PyDBSMA)}$ **p98** ($c=1$ in CH_2Cl_2 , 25°C).

Mit *poly*-(3PyDBSMA) **p56** konnten also konformationsstabile, einhändig-helikale, monodentate Palladium-Komplexe **p98** in guten Ausbeuten hergestellt werden. Ob diese Komplexe als Katalysatoren in asymmetrischen C-C-Verknüpfungsreaktionen eingesetzt werden können, wird im nächsten Kapitel untersucht.

5.3 *poly*-(D2PyMA) **p52** und *poly*-(3PyDBSMA) **p56** als Liganden in der Palladium-katalysierten allylischen Substitution

5.3.1 Methodik

Bei der Palladium-katalysierten allylischen Substitution wird eine chirale, racemische Allylverbindung, etwa ein (substituiertes) Allylchlorid oder -acetat, unter Abspaltung der Abgangsgruppe (Chlorid oder Acetat) in einen Palladium- η^3 -Komplex überführt, der dann von einem Nukleophil angegriffen werden kann.^[111-116] Bei Verwendung chiraler Liganden am Palladium besteht prinzipiell die Möglichkeit der Differenzierung zwischen den potentiellen Angriffswegen des Nukleophils und damit zur Darstellung enantiomerenangereicherter Produkte (Schema 5.10, nur der *Re*-Seitenangriff ist gezeigt).

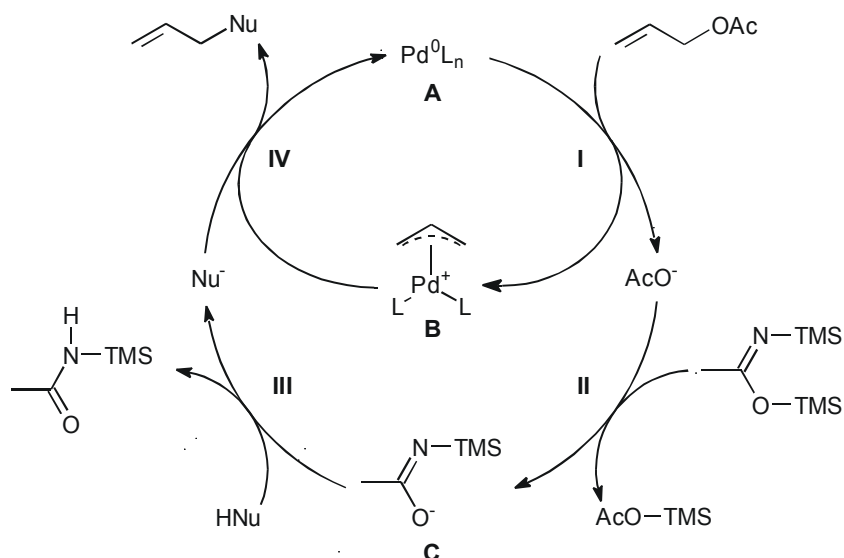


Schema 5.10: Asymmetrische Palladium-katalysierte Allylische Substitution.

Die Freisetzung des Nukleophils erfolgte mit Hilfe der von Trost et al.^[117] eingeführten „BSA-Methode“, die durch den in Schema 5.11 gezeigten Katalysemechanismus beschrieben wird.

Ausgangspunkt ist eine als solche eingesetzte oder *in situ* erzeugte Pd(0)-Spezies **A**, die in einer oxidativen Addition (**I**) in den kationischen η^3 -Komplex **B** übergeht. Das dabei freiwerdende Acetat wird vom BSA (Bis-N,O-trimethylsilyl-acetamid) silyliert (**II**). Dadurch entsteht die eigentliche Base **C**, die HN_u (z. B. Malonester) deprotoniert (**III**). Das Nukleophil Nu⁻ greift dann im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt den

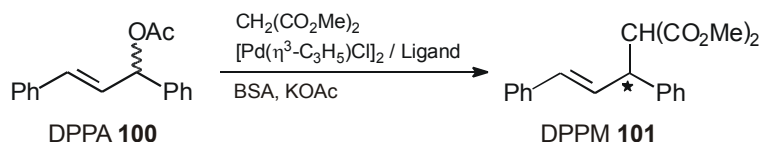
kationischen Pd(II)-Komplex **B** an (IV) und setzt nach reduktiver Eliminierung das Substitutionsprodukt und die Pd(0)-Spezies **A** frei.



Schema 5.11: Katalysemechanismus der allylischen Substitution (BSA-Methode).

Bei der BSA-Methode wird also während der Reaktion immer nur so viel Base freigesetzt, wie Malonester verbraucht wird. Außerdem wird gebildetes Acetat silyliert, wodurch Wechselwirkungen mit dem Allylkomplex vermieden werden. Damit ist die Ionenstärke in Lösung immer minimal und man kann auch in unpolaren Lösungsmitteln wie CH_2Cl_2 arbeiten, in denen etwa Natriumethanolat unlöslich ist.

Als Testkatalyse wurde die Addition von Dimethylmalonat an Diphenylpropenylacetat (DPPA, **100**) ausgewählt (Schema 5.12).^{[111], [112]} Für diese Reaktion werden die isolierten Katalysatoren vorgelegt oder die Katalysatoren *in-situ* aus Ligand und Allylpalladiumchlorid-Dimer bei den angegebenen Reaktionsbedingungen hergestellt. Diese Katalysatorlösungen wurden dann bei Raumtemperatur nacheinander mit Alken **100**, Dimethylmalonat, Bis-N,O-trimethylsilyl-acetamid (BSA) und schließlich mit einer katalytischen Menge wasserfreiem Kaliumacetat versetzt. Die Reinigung erfolgte üblicherweise durch Flash-Säulenchromatographie.



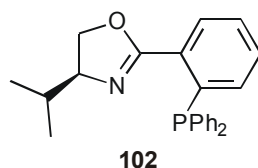
Schema 5.12: Palladium-katalysierte Addition von Dimethylmalonat an Diphenylpropenylacetat **100**.

5.3.2 Analyse von Konfiguration und Enantiomerenüberschuss

Der Enantiomerenüberschuss des hergestellten Diphenylpropenylmalonats (DPPM, **101**) wird nach Sprinz^[118] ¹H-NMR-spektroskopisch mit 0.5-0.8 Äquivalenten des chiralen Shift-Reagenz Eu(hfc)₃ bestimmt. Dabei wurde ein Delay von 5 Sekunden zwischen den Pulsen gewählt, um vollständig relaxierte Spektren zu erhalten.

Um zu untersuchen, ob die Bestimmung der Enantiomerenüberschüsse auch mit geringeren Mengen des Europium-Komplexes durchführbar ist, wurde mit [Pd(PPh₃)₄] als Katalysator (*rac*)-**101** hergestellt (Tabelle 5.6, #1). Dieses wurde mit steigenden Mengen Eu(hfc)₃ als Shift-Reagenz versetzt und die Mischung ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht (Abbildung 5.8 A-D). Mit 20 Mol% Eu(hfc)₃ bekommt man sowohl von den Protonen 1-H der Methylgruppe als auch vom Phenylproton 2-H für die Enantiomere basisliniengetrennte Signale (Abbildung 5.8 D). Mit dieser Methode benötigt man gegenüber dem von Sprinz beschriebenen Verfahren 30-50 Mol% eine deutlich geringere Menge des teuren Shift-Reagenzes.

Tabelle 5.5: Allylische Substitution von Diphenylpropenylacetat **100** mit Dimethylmalonat (Schema 5.12) - Kontrollversuche.



# (MH-)	Ligand	Kat.	Mol% Pd	Lösungs- mittel	T (°C)	Zeit (h)	Ausb. (%) ^[b]	ee ^[c] (%)	Konf. ^[d]
1 (095)	PPh ₃	Pd(PPh ₃) ₄	10	CH ₂ Cl ₂	25	1	97	0	-
2 (090)	102	<i>in situ</i> ^[a]	2	CH ₂ Cl ₂	25	1.5	93	>98	S

^[a]Der Katalysator wurde *in-situ* durch Rühren von Allylpalladiumchlorid-Dimer und Ligand ([N]/[Pd] = 2.4:1) für 1h bei 40°C in CH₂Cl₂ hergestellt. ^[b]Ausbeute nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Kieselgel, PE:EE=9:1, v/v). ^[c]Bestimmt durch ¹H-NMR Spektroskopie mit 20 Mol% Eu(hfc)₃ als Shift-Reagenz. ^[d]Durch Vergleich der Verschiebungen mit Eu(hfc)₃ mit den entsprechenden Signalen von enantiomerenreinem (S)-Diphenylpropenylmalonat (s. Abbildung 5.8).

Anschließend wurde gezeigt, dass mit Hilfe des erhaltenen NMR-Spektrums auch die Konfiguration des Katalyseproduktes bestimmt werden kann.

Dazu wurde nach Arbeiten von Helmchen et al. mit dem Phospinooxazolin **102** als Palladium-Ligand (*S*)-Diphenylpropenylmalonat (*S*)-**101** (*ee* > 98%) hergestellt (Tabelle 5.6, #2).^[119] Ein Vergleich der NMR-Spektren von (*rac*)-**101** und (*S*)-**101** mit jeweils 20 Mol% Eu(hfc)₃ (Abbildung 5.8 D, E) zeigt, dass die Verschiebungen der Signale von

1-H und 2-H mit der Absolutkonfiguration des Substitutionsprodukts **101** korreliert werden können: Die rot gezeichneten Signale stammen von (*S*)- und die grün gezeichneten von (*R*)-konfiguriertem **101**.

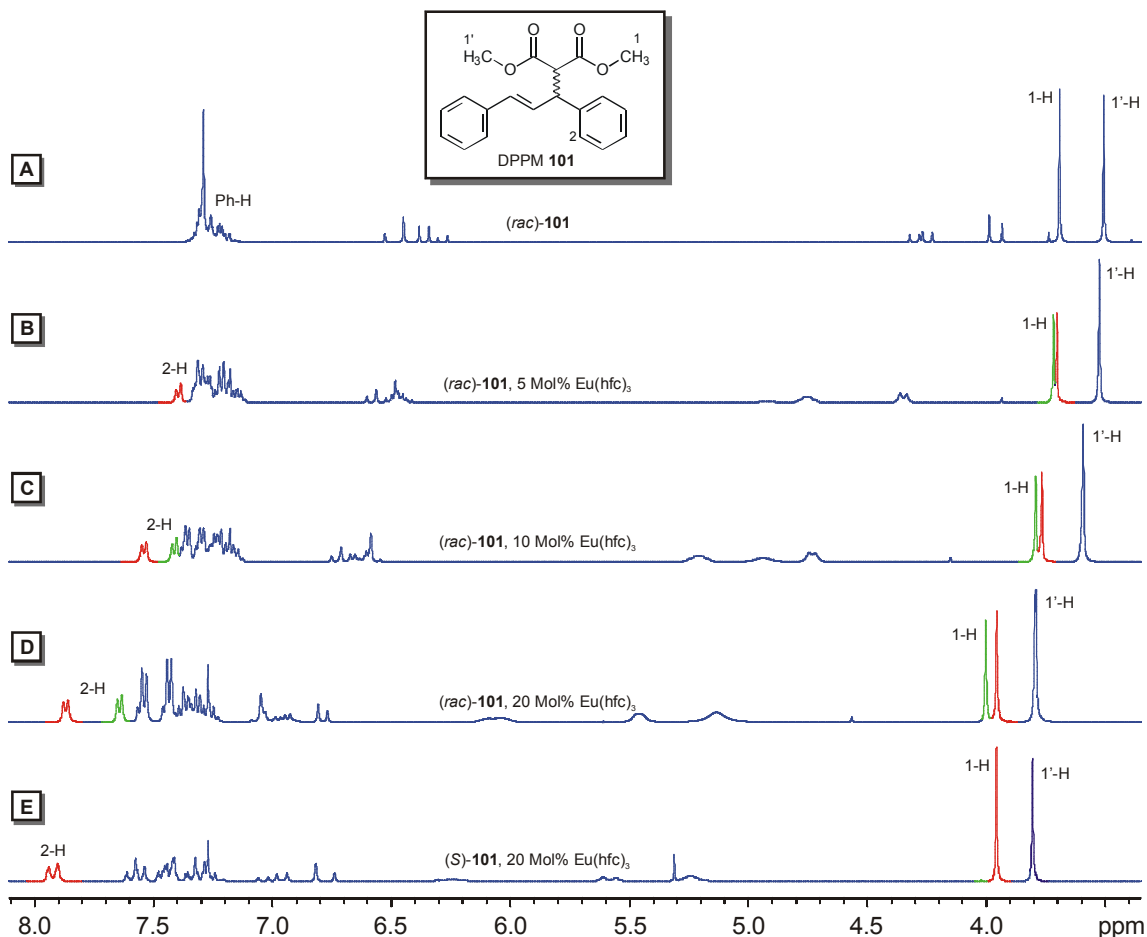


Abbildung 5.8: ^1H -NMR-Spektren von (A)-(D) (*rac*)-**101** und (E) von (*S*)-**101** mit den jeweils angegebenen Mengen $\text{Eu}(\text{hfc})_3$ als Shift-Reagenz (200 MHz (A-D) bzw. 400 MHz (E), CDCl_3 , 300 K).

5.3.3 Kontrollversuche

Vor Verwendung der (Poly-)Methacrylate als Liganden wurden mehrere Kontrollversuche durchgeführt (Tabelle 5.6).

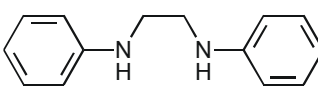
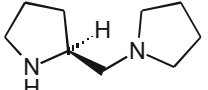
Mit Allylpalladiumchlorid-Dimer allein findet in Dichlormethan auch bei höheren Temperaturen und langen Reaktionszeiten keine Alkylierungsreaktion statt, so dass eine Hintergrundreaktion ausgeschlossen werden kann (Tabelle 5.6, #1).

Mit DPEDA **63** als Palladium-Ligand konnte ebenfalls kein Substitutionsprodukt nachgewiesen werden (Tabelle 5.6, #2-3). DPEDA **63**, das in allen Polymethacrylaten

dieser Arbeit als Startgruppe enthalten ist, hat also keinen Einfluss auf die Katalysereaktion.

Mit (+)-PMP (+)-**66** wurde hingegen (*R*)-konfiguriertes Produkt in 65% Ausbeute und mit einem leichten Enantiomerenüberschuss von ca. 10% isoliert (Tabelle 5.6, #4). Daher wurden alle hergestellten Polymere sorgfältig in Methanol umgefällt und die vollständige Abtrennung des chiralen Diamins **66** mit Hilfe von ¹H-NMR-Spektroskopie und GPC-Chromatographie überprüft.

Tabelle 5.6: Allylische Substitution von Diphenylpropenylacetat **100** mit Dimethylmalonat (Schema 5.12) – Kontrollversuche.

<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>DPEDA 63</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>(+)-PMP (+)-66</p> </div> </div>									
# (MH-)	Ligand	Kat. ^[a]	Mol% Pd	Lösungs- mittel	T (°C)	Zeit (h)	Ausb. (%) ^[b]	ee ^[c] (%)	Konf. ^[d]
1 (163)	-	[Pd(C ₃ H ₅)Cl] ₂	25	CH ₂ Cl ₂	40	64	0	-	-
2 (111)	63	<i>in situ</i>	10	CH ₂ Cl ₂	25	48	0	-	-
3 (114)	63	<i>in situ</i>	10	CH ₂ Cl ₂	40	14	0	-	-
4 (098)	(+)- 66	<i>in situ</i>	10	CH ₂ Cl ₂	25	14	65.1 ^[e]	9.9	<i>R</i>

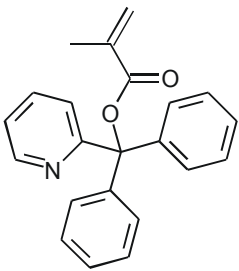
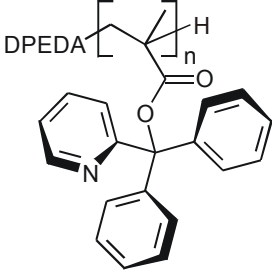
^[a]Der Katalysator wurde *in-situ* durch Rühren von Allylpalladiumchlorid-Dimer und Ligand ([N]/[Pd] = 2.4:1) für 1h bei 25°C in CH₂Cl₂ hergestellt. ^[b]Ausbeute nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Kieselgel, PE:EE=9:1, v/v). ^[c]Bestimmt durch ¹H-NMR Spektroskopie mit 20 Mol% Eu(hfc)₃ als Shift-Reagenz. ^[d]Durch Vergleich der Verschiebungen mit Eu(hfc)₃ mit den entsprechenden Signalen von enantiomerenreinem (*S*)-Diphenylpropenylmalonat (s. Abbildung 5.8). ^[e]Laut DC-Kontrolle quantitativ (Kieselgel; EE:PE = 1:5, v/v, R_F (DPPA) = 0.51, R_F (DPPM) = 0.33).

5.3.4 Katalysen mit D2PyMA **52** und poly-(D2PyMA) **p52** als Liganden

Sowohl mit monomerem als auch mit polymerem D2PyMA **52** konnten bei verschiedenen Reaktionsbedingungen keine Substitutionsprodukte nachgewiesen werden (Tabelle 5.7).

Wie nach den Komplexierungsversuchen aus Kapitel 5.1.2 zu erwarten, entstehen also mit den 2-Pyridyl-derivatisierten Methacrylaten (auch *in-situ*) keine katalytisch aktiven Palladium-Komplexe. Dies bedeutet aber umgekehrt, dass die Ausbildung eines Palladium-(Poly-) Methacrylat-Komplexes eine notwendige Bedingung für eine erfolgreiche Katalysereaktion ist. Außerdem bestätigen diese Resultate, dass die Startgruppe DPEDA **63** keinen Einfluss auf die Katalysereaktion hat und PMP **66** bei der normalen Aufarbeitungsprozedur vollständig abgetrennt wird.

Tabelle 5.7: Allylische Substitution von Diphenylpropenylacetat **100** mit Dimethylmalonat (Schema 5.12) – D2PyMA **52** und *poly*-(D2PyMA) **p52** als Ligand.

									
		D2PyMA 52		<i>poly</i> -(D2PyMA) p52					
# (MH-)	Ligand	Kat. ^[a]	Mol% Pd	Lösungsmittel	T (°C)	Zeit (h)	Ausb. (%) ^[b]	ee ^[c] (%)	Konf. ^[d]
1 (132)	52	<i>in situ</i>	10	CH ₂ Cl ₂	25	14	0	-	-
2 (161)	52	<i>in situ</i>	10	CH ₂ Cl ₂	40	90	0	-	-
3 (158)	52	<i>in situ</i>	25	CH ₂ Cl ₂	40	40	0	-	-
4 (094)	p52	<i>in situ</i>	10	CH ₂ Cl ₂	25	96	0	-	-
5 (167)	p52	<i>in situ</i>	10	CH ₂ Cl ₂	40	90	0	-	-
6 (108)	p52	<i>in situ</i>	10	THF	60	14	0	-	-
7 (104)	p52	<i>in situ</i>	10	Benzol	80	14	0	-	-

^[a]Der Katalysator wurde *in-situ* durch Rühren von Allylpalladiumchlorid-Dimer und Ligand ([N]/[Pd] = 2.4:1) für 1-2 h in dem jeweiligen Lösungsmittel bei der angegebenen Temperatur hergestellt. ^[b]Ausbeute nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Kieselgel, PE:EE=9:1, v/v). ^[c]Bestimmt durch ¹H-NMR Spektroskopie mit 20 Mol% Eu(hfc)₃ als Shift-Reagenz. ^[d]Durch Vergleich der Verschiebungen mit Eu(hfc)₃ mit den entsprechenden Signalen von enantiomerenreinem (S)-Diphenylpropenylmalonat (s. Abbildung 5.8).

5.3.5 Katalysen mit 3PyDBSMA **56** und *poly*-(3PyDBSMA) **p56** als Liganden

Schließlich wurde die katalytische Aktivität der Palladium-Komplexe von 3PyDBSMA **56** und *poly*-(3PyDBSMA) **p56** untersucht (Tabelle 5.8).

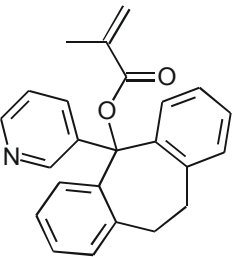
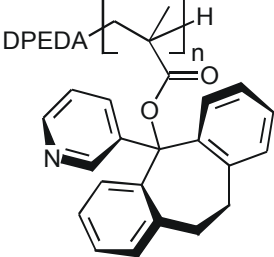
Die ersten Katalyseversuche mit 3PyDBSMA **56** und *poly*-(3PyDBSMA) **p56** wurden parallel zu den in Kapitel 5.2.2 beschriebenen Komplexierungsversuchen durchgeführt. Zu diesem Zeitpunkt gingen wir von der Annahme aus, dass Palladium von 2-Pyridyl-Stickstoffatomen komplexiert wird.

Daher wurden die Komplexe in diesen Reaktionen *in-situ* durch etwa einstündiges Rühren von Allylpalladiumchlorid-Dimer und 3PyDBSMA **56** bzw. (+)-*poly*-(3PyDBSMA) (+)-**p56** bei einem Stickstoff-Palladium-Verhältnis von 2.4:1 in CH₂Cl₂ hergestellt (Tabelle 5.8, #1-10).

Sowohl mit dem Monomer als auch mit den Polymer-ligandierten Komplexen als Katalysator konnte das Substitutionsprodukt **101** isoliert werden. Dabei waren die

Ausbeuten bei Verwendung des polymeren **p56** als Ligand etwas höher als bei Verwendung des Monomers **56** (Tabelle 5.8, #1/4 bzw. #2/6). Dies könnte damit erklärt werden, dass sich in unmittelbarer Umgebung der Palladium-Atome im polymeren System mehr freie Stickstoff-Atome befinden (z. B. aus derselben Polymerkette) als im monomeren System. Dadurch könnten insbesondere die Palladium(0)-Zwischenstufen durch Ligandenaustausch besser stabilisiert werden, so dass während der Katalysereaktion weniger elementares Palladium ausfällt.

Tabelle 5.8: Allylische Substitution von Diphenylpropenylacetat **100** mit Dimethylmalonat in CH₂Cl₂ (Schema 5.12) – 3PyDBSMA **56** und *poly*-(3PyDBSMA) **p56** als Ligand.

								
		3PyDBSMA 56		<i>poly</i> -(3PyDBSMA) p56				
# (MH-)	Ligand	Katalysator ^[a] ([N]/[Pd])	Mol% Pd	T (°C)	Zeit (h)	Ausb. (%) ^[b]	ee ^[c] (%)	Konf. ^[d]
1 (156)	56	<i>in-situ</i> (2.4 : 1)	10	40	92	47.6	0	-
2 (152)	56	<i>in-situ</i> (2.4 : 1)	25	40	48	56.4	0	-
3 (187)	(+)- p56	<i>in-situ</i> (2.4 : 1)	10	25	96	21.1	34.2	<i>R</i>
4 (190)	(+)- p56	<i>in-situ</i> (2.4 : 1)	10	40	40	75.8	31.6	<i>R</i>
5 (112)	(+)- p56	<i>in-situ</i> (2.4 : 1)	25	25	72	65.6	33.3	<i>R</i>
6 (107)	(+)- p56	<i>in-situ</i> (2.4 : 1)	25	40	14	79.3 ^[e]	31.6	<i>R</i>
7 (165)	(-)- p56	<i>in-situ</i> (2.4 : 1)	10	40	91	88.0 ^[e]	28.2	<i>S</i>
8 (151)	(-)- p56	<i>in-situ</i> (2.4 : 1)	25	40	91	81.0 ^[e]	32.5	<i>S</i>
9 (166)	(<i>rac</i>)- p56	<i>in-situ</i> (2.4 : 1)	10	40	70	91.6 ^[e]	0	-
10 (233)	(<i>rac</i>)- p56	<i>in-situ</i> (2.4 : 1)	25	40	16	77.5 ^[e]	0.5	-
11 (193)	(+)- p56	(+)- p98	25	40	14	68.7 ^[e]	38.9	<i>R</i>
12 (191)	(+)- p56	<i>in-situ</i> (1.2 : 1)	10	40	90	42.6	28.2	<i>R</i>
13 (189)	(+)- p56	<i>in-situ</i> (1.2 : 1)	25	25	96	21.1	29.9	<i>R</i>
14 (192)	(+)- p56	<i>in-situ</i> (1.2 : 1)	25	40	40	37.2	32.5	<i>R</i>

^[a]Der Katalysator wurde entweder *in-situ* durch Rühren von Allylpalladiumchlorid-Dimer und Ligand ([N]/[Pd] = 2.4:1) für etwa 1 h bei 25°C in CH₂Cl₂ hergestellt oder es wurde der isolierte Komplex verwendet. ^[b]Ausbeute nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Kieselgel, PE:EE=9:1, v/v). ^[c]Bestimmt durch ¹H-NMR Spektroskopie mit 20 Mol% Eu(hfc)₃ als Shift-Reagenz. ^[d]Durch Vergleich der Verschiebungen mit Eu(hfc)₃ mit den entsprechenden Signalen von enantiomerenreinem (*S*)-Diphenylpropenylmalonat (s. Abbildung 5.8). ^[e]Laut DC-Kontrolle quantitativ (Kieselgel; EE:PE = 1:5, v/v, R_F (DPPA) = 0.51, R_F (DPPM) = 0.33).

Um nach der Analyse mittels Dünnschichtchromatographie mit **p56** reproduzierbar quantitative Umsätze zu erhalten, musste die Katalyse allerdings mit 25 Mol%

Palladium bei 40°C durchgeführt werden (Tabelle 5.8, #3-6). Dabei sind aufgrund von Schwierigkeiten bei der Aufarbeitung der in diesen Testkatalysen verwendeten geringen Mengen die in der Tabelle angegebenen isolierten Ausbeuten etwas niedriger.

Erfreulicherweise entstand mit *poly*-(3PyDBSMA) **p56** (*R*)-konfiguriertes Diphenylpropenylmalonat **101** in einem signifikanten Enantiomerenüberschuss von 31-34 % *ee*. *Dies sind somit die ersten Beispiele für eine signifikante asymmetrische Induktion allein aufgrund der helikalen Überstruktur eines polymeren Liganden.*

Wird die Substitution hingegen mit (-)-**p56**, das den umgekehrten Helix-Sinn wie (+)-**p56** hat, durchgeführt, entsteht (*S*)-konfiguriertes DPPM **101** in hohen Ausbeuten und mit vergleichbaren Enantioselektivitäten wie bei Einsatz von (+)-**p56** (Tabelle 5.8, #10-11 bzw. #7,9). Wie erhofft, ändert sich also bei einer Umkehr der Konfiguration des Katalysators die Absolutkonfiguration des Produktes.

Mit dem Palladium-Komplex des racemischen *poly*-(3PyDBSMA) (*rac*)-**p56** wird schließlich racemisches Produkt gebildet (Tabelle 5.8, #12-13).

Dies zeigt, dass die Enantiomerenüberschüsse der Katalyseprodukte in der Tat eine direkte Folge der helikal-chiralen Überstruktur der polymeren Liganden sind. Dabei ist allerdings die helikale Konformation des Rückgrates von *poly*-(3PyDBSMA) in **p98** sehr weit vom katalytisch aktiven Zentrum entfernt. Insbesondere nach den Überlegungen aus Kapitel 4.3.2 und 4.4.3 erscheint es wahrscheinlicher, dass durch die Helix eine Vorzugskonformation der Triarylmethyl-Gruppe induziert wird und diese Seitenkettenchiralität dann auf die Zentrochiralität des Katalyseprodukts übertragen wird. Nach den Untersuchungen aus Kapitel 5.2.2 sollten die katalytisch aktiven Spezies – auch bei einem Stickstoff-Palladium-Verhältnis von 2.4:1 – monodentate Palladium-Komplexe sein. Tatsächlich erhält man mit dem isolierten und charakterisierten Pd-(+)-*poly*-(3PyDBSMA)-Komplex (+)-**p98** (s. Kapitel 5.2.2) als Katalysator ebenfalls (*R*)-konfiguriertes Produkt in hohen Ausbeuten (Tabelle 5.8, #11). Der Enantiomerenüberschuss von ca. 39% *ee* ist dabei etwas höher als bei Verwendung des *in-situ* hergestellten Komplexes (Tabelle 5.8, #6), was auf den zusätzlichen Reinigungsprozess durch Umfällen in Et₂O bei der Synthese von **p98** (vgl. Schema 5.9) zurückgeführt wird. Die monodentaten Palladium-Komplexe sollten auch durch eine *in-situ*-Komplexierung von Allylpalladiumchlorid und *poly*-(3PyDBSMA) **p56** bei einem Stickstoff-Palladium-Verhältnis von 1.2:1 hergestellt werden können. Tatsächlich

entsteht mit diesen Komplexen als Katalysator das Substitutionsprodukt **101** in ähnlichen Enantiomerenüberschüssen (28-33% *ee*, Tabelle 5.8, #12-14) wie in den Versuchen mit einem Stickstoff-Palladium-Verhältnis von 2.4:1 (31-34% *ee*, Tabelle 5.8, #4-6). Allerdings sind die Ausbeuten mit 20-40% deutlich niedriger (Tabelle 5.8, #12-14). Die geringere katalytische Aktivität wird darauf zurückgeführt, dass die labilen monodentaten Palladium-Komplexe (vgl. Abbildung 5.4) – insbesondere die Palladium(0)-Spezies – bei einem größeren Überschuss an Ligand besser stabilisiert werden. Dadurch wird der Ausfall von Palladium (schwarz) und damit der Verlust von katalytisch aktiven Zentren während der Katalysereaktion zurückgedrängt.

Mit Hilfe von konformationsstabilen, helikalen, monodentaten Palladium-*poly*-(3PyDBSMA)-Komplexen konnte somit zum ersten Mal gezeigt werden, dass Polymere, die nur aufgrund ihrer helikalen Überstruktur chiral sind, als Liganden in asymmetrischen Übergangsmetallkatalysen eingesetzt werden können. Diese Ergebnisse wurden 2002 in der *Angewandten Chemie* veröffentlicht.^[120]

Um diesen ersten „proof of principle“ weiter abzusichern, wurden im nächsten Schritt *poly*-(D3PyMA) **p53** und *poly*-(2PyDBSMA) **p55** hergestellt und als Liganden in der Palladium-katalysierten allylischen Substitutionsreaktion eingesetzt. Dabei sollte überprüft werden, ob die unterschiedlichen Komplexierungseigenschaften von *poly*-(D2PyMA) **p52** und *poly*-(3PyDBSMA) **p56** tatsächlich auf unterschiedliche sterische Abschirmungen der Stickstoff-Atome zurückzuführen sind. Außerdem sollte untermauert werden, dass die Enantiomerenüberschüsse der Katalyseprodukte eine Folge der konformationsstabilen, einhändig-helikalen Überstruktur von **p56** sind.

5.4 D3PyMA und 2PyDBSMA

5.4.1 Synthese der Monomere und Polymerisation

D3PyMA **53** wurde entsprechend Schema 4.1 A und Schema 4.2 nach abgewandelter Literaturvorschrift aus 3-Brompyridin, Benzophenon und Methacrylsäurechlorid in 24% Ausbeute (bezogen auf 3-Brompyridin, Lit.: 5%) hergestellt.^[93]

Die Synthese von 2PyDBSMA **55** erfolgte entsprechend aus 2-Brompyridin, Dibenzosuberone und Methacrylsäurechlorid in 36% Ausbeute (bezogen auf 2-Brompyridin, Lit.^[98]: 25%).

Tabelle 5.9: Gangselektive Polymerisation von D3PyMA **53** und 2PyDBSMA **55**.

<div style="display: flex; align-items: center; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> </div> <div style="text-align: center;"> </div> <div style="text-align: center;"> <p>R =</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> <p><i>poly</i>-(D3PyMA) p53</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p><i>poly</i>-(2PyDBSMA) p55</p> </div> </div> </div> </div>							
# Polymer	Zeit (h)	Ausb. (%) ^[a]	DP ^[b]	PDI ^[b]	% <i>mm</i> ^[c]	$[\alpha]_D^{25}$ [d]	$[\alpha]_{365}^{25}$ [d]
1 <i>poly</i> -(D3PyMA) p53	24	66	31	1.16	>99	+213	+817
2 <i>poly</i> -(2PyDBSMA) p55	48	84	27	1.21	>99	+377	+1423

^[a]Benzol-Hexan-unlösliche Fraktion. ^[b]Aus GPC-Untersuchung (PMMA-Standard) des nach saurer Hydrolyse und anschließender Methylierung mit Diazomethan erhaltenen PMMA. ^[c]Aus ¹H-NMR-Untersuchung des erhaltenen PMMA. ^[d]c=1 in CHCl₃/F₃CCH₂OH (9:1, v/v).

Die gangselektiven anionischen Polymerisationen nach Protokollen von Okamoto^[60] (vgl. Kapitel 4.2) ergaben rein isotaktische Polymere **p53** und **p55** in guten Ausbeuten und mit engen Molgewichtsverteilungen (Tabelle 5.9). Die optische Aktivität von *poly*-(2PyDBSMA) **p55** ist vergleichbar mit der von literaturbekanntem einhändig-helikalen *poly*-(2PyDBSMA) **p55** ($[\alpha]_{365}^{25}$ = +1620 bei DP=50^[98]). Der Anfangsdrehwert von *poly*-(D3PyMA) **p53** ($[\alpha]_{365}^{25}$ = +817) ist ähnlich hoch wie der von literaturbekanntem **p53**^[93] ($[\alpha]_{365}^{25}$ = +708 bei DP=32 bzw. $[\alpha]_{365}^{25}$ = +918 bei DP=40). Die optische Aktivität ist aber deutlich niedriger als die der anderen bisher betrachteten helikalen Polymethacrylate, was eine nicht einhändig-helikalen Konformation von *poly*-(D3PyMA) **p53** vermuten lässt.

Außerdem nimmt die optische Aktivität von **p53** in Lösung – im Gegensatz zu der von **p55** – schnell ab (Abbildung 5.9), die helikale Struktur ist also nicht konformationsstabil. Dabei wechselt nach etwa 37 Stunden in CH₂Cl₂ der Drehsinn. Dies ist mit einem Einfluss der Endgruppen bei der kurzen Polymerkette (PD=31) zu begründen, wodurch (*P*)- und (*M*)-Helix nicht mehr racemisch sondern diastereomer sind (vgl. Abbildung 4.5). In diesem Fall ist offensichtlich die (-)-Helix thermodynamisch begünstigt und entsteht deswegen in einem leichten Überschuss.

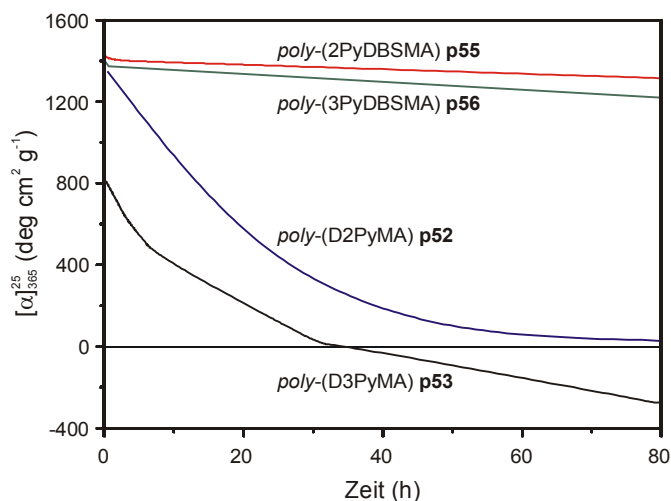


Abbildung 5.9: Drehwert-Zeit-Diagramme von *poly*-(D2PyMA) **p52**, *poly*-(D3PyMA) **p53**, *poly*-(2PyDBSMA) **p55** und *poly*-(3PyDBSMA) **p56** in Lösung (25°C, $c=1$, $\text{CHCl}_3/\text{F}_3\text{CCH}_2\text{OH}$, $v/v=9:1$).

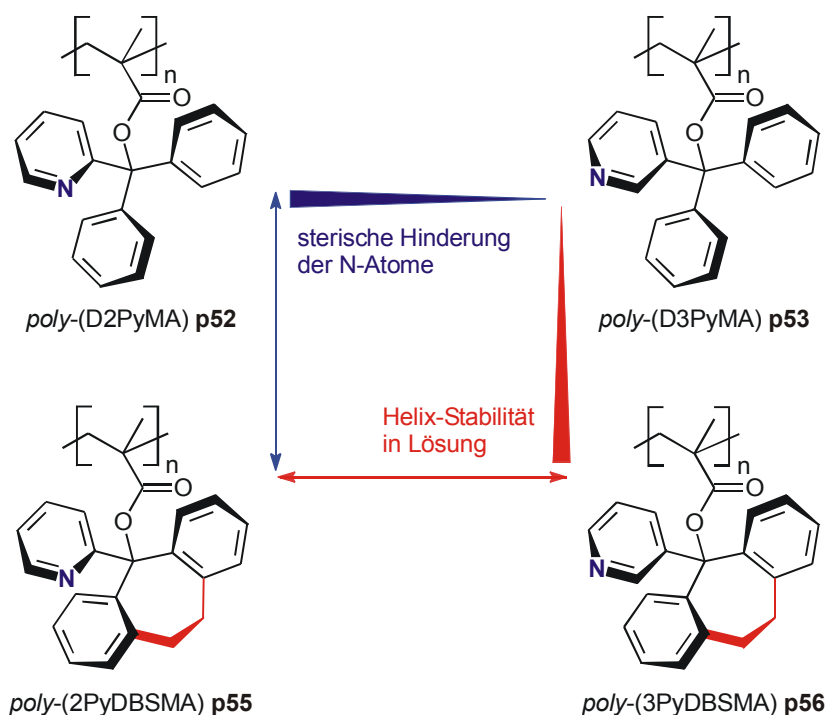


Abbildung 5.10: Vergleich der Eigenschaften von *poly*-(D2PyMA) **p52**, *poly*-(D3PyMA) **p53**, *poly*-(2PyDBSMA) **p55** und *poly*-(3PyDBSMA) **p56**.

Ein Vergleich der Polymere *poly*-(D2PyMA) **p52**, *poly*-(D3PyMA) **p53**, *poly*-(2PyDBSMA) **p55** und *poly*-(3PyDBSMA) **p56** zeigt, dass sich die Polymere in zwei Strukturelementen unterscheiden (Abbildung 5.10). Zum einen in der Position der Stickstoff-Atome. Dadurch ist die sterische Abschirmung der Stickstoff-Atome der 2-Pyridyl-derivatisierten Polymethacrylate **p52** und **p55** größer als die der 3-Pyridyl-

Derivate **p53** und **p56**. Zum anderen werden in den Dibenzosuberyl-Derivaten **p55** und **p56** zwei Phenyl-Ringe durch eine Ethylenbrücke verbunden, was offensichtlich eine Stabilisierung der helikalen Struktur – und damit des Drehwerts (vgl. Abbildung 5.9) – in Lösung bewirkt.

Wenn die in Kapitel 5.1 und 5.2 getroffenen Aussagen richtig sind, sollten daher für die Komplexeigenschaften von **p53** und **p55** erwartet werden, dass nur *poly*-(D3PyMA) **p53** in der Lage ist, Palladium zu komplexieren.

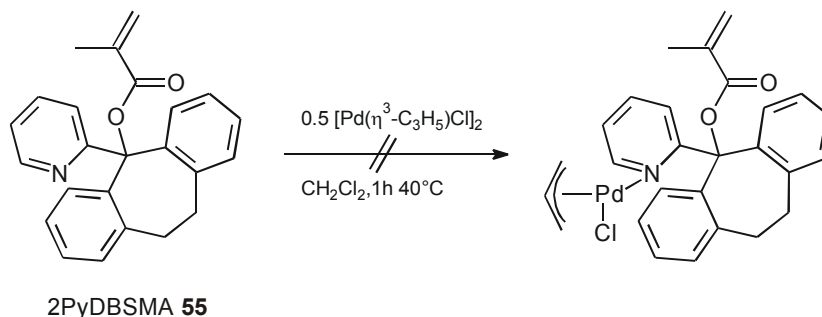
Somit sollte in der Testkatalyse entsprechend Schema 5.12 mit **p55** als Palladium-Ligand auch keine Alkylierungsreaktion stattfinden. Der Palladium-*poly*-(D3PyMA)-Komplex hingegen sollte katalytisch aktiv sein. Aufgrund der nicht konformationsstabilen Helix ist aber im Vergleich zu dem entsprechenden Katalysator mit *poly*-(3PyDBSMA) **p56** eine geringere Enantioselektivität zu erwarten.

Zunächst wird die Untersuchung der Komplexeigenschaften von **p53** und **p56** beschrieben.

5.4.2 Darstellung und Charakterisierung der Palladium-Komplexe

Wenn man eine Dichlormethanolösung von äquimolaren Mengen 2PyDBSMA **55** und Allylpalladiumchlorid für eine Stunde bei 40°C rührt, anschließend das Lösungsmittel abzieht, den Rückstand im Hochvakuum trocknet und ihn ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht, so lassen sich nur die nicht umgesetzten Edukte nachweisen (Schema 5.13, Kapitel 9.10.4).

Da die sterische Abschirmung der Stickstoff-Atome beim Polymer **p55** noch größer sein sollte als bei monomerem 2PyDBSMA **55**, kann man davon ausgehen, dass Allylpalladiumchlorid auch von **p55** nicht komplexiert wird.



Schema 5.13: Versuche zur Komplexierung von Allylpalladiumchlorid mit 2PyDBSMA **55**.

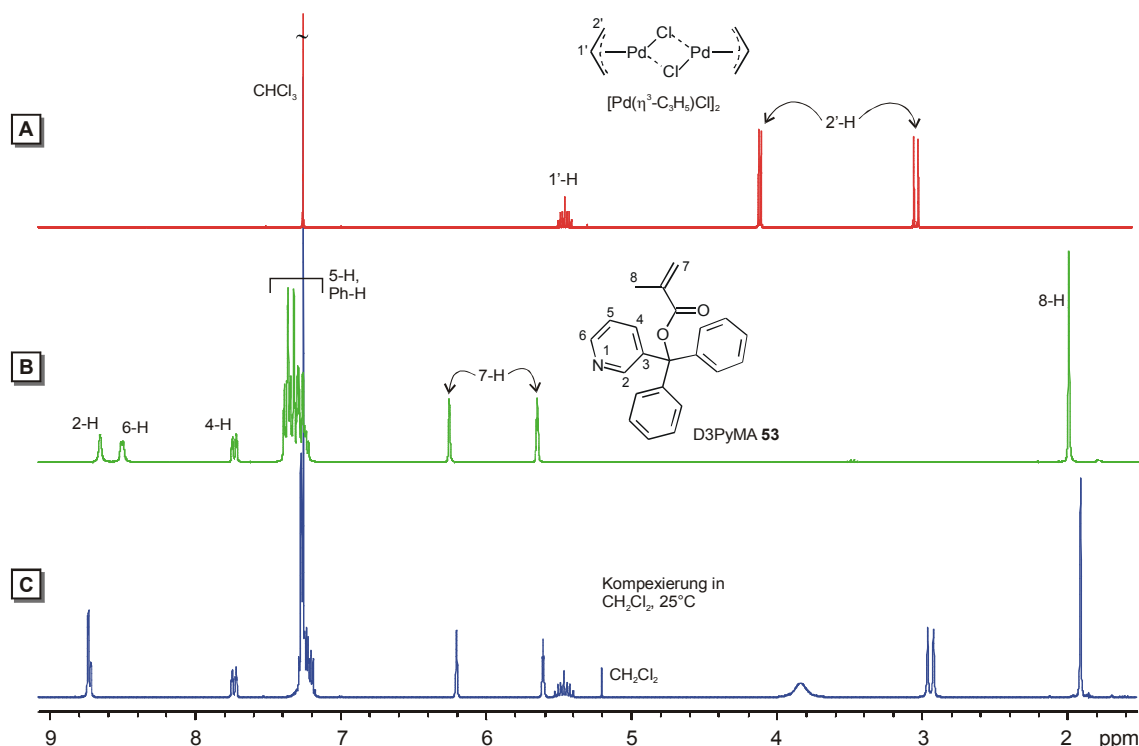
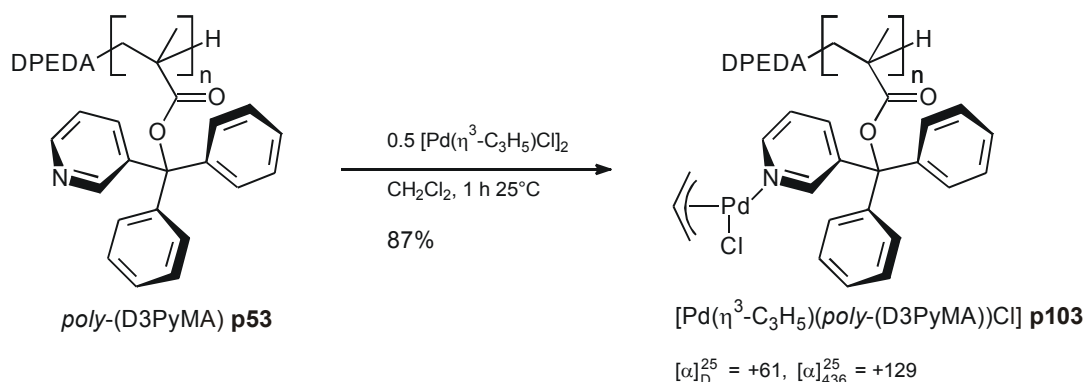


Abbildung 5.11: ^1H -NMR-Spektren von (A) $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}]_2$, (B) D3PyMA **53** und (C) des nach Rühren von **53** und $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}]_2$ ($[\text{N}]/[\text{Pd}]=1:1$) in CH_2Cl_2 für 1 h bei 25°C erhaltene Rohprodukt (300 MHz, CDCl_3 , 300K).

Im Gegensatz dazu zeigen NMR-spektroskopische Untersuchungen, dass die Komplexierung von Palladium durch D3PyMA **53** nach Rühren einer Dichlormethanolösung von Ligand und Allylpalladiumchlorid für eine Stunde bei Raumtemperatur vollständig ist (Abbildung 5.11). Im Spektrum des Rohprodukts erkennt man keine Signale mehr von freiem D3PyMA **53**, dafür sprechen insbesondere Tieffeld-Shifts der ^1H -Verschiebungen von 2-H und 6-H.

Der Palladium-*poly*-(D3PyMA)-Komplex **p103** wurde durch einstündiges Rühren einer Lösung von Allylpalladiumchlorid-Dimer und *poly*-(D3PyMA) **p53** in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur und anschließendes Ausfällen in Et_2O und Abzentrifugieren in 87% Ausbeute dargestellt (Schema 5.14).



Schema 5.14: Komplexierung von Allylpalladiumchlorid mit *poly*-(D3PyMA) **p53**.

Allerdings racemisiert die in Lösung nicht konformationsstabile Helix von *poly*-(D3PyMA) **p53** während der Komplexierungsreaktion fast vollständig. Der Anfangsdrehwert von **p103** in CH_2Cl_2 beträgt nur noch $[\alpha]_D^{25} = +61$ ($[\alpha]_{436}^{25} = +129$). Auch die Helix des polymeren Komplexes **p103** ist in Lösung nicht konformationsstabil, so dass der Drehwert einer CH_2Cl_2 -Lösung schnell sinkt (Abbildung 5.12). Nach ca. zwei Stunden in CH_2Cl_2 ändert sich der Drehsinn und anschließend liegt ein Überschuss der thermodynamisch begünstigten (-)-Helix vor.

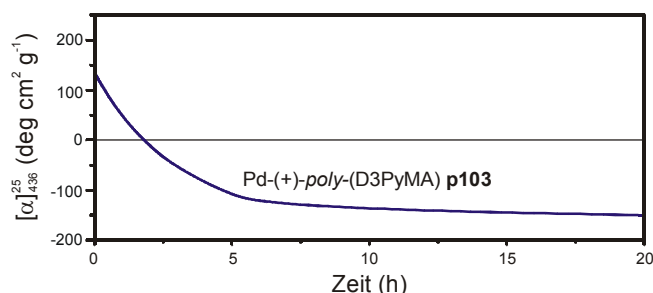


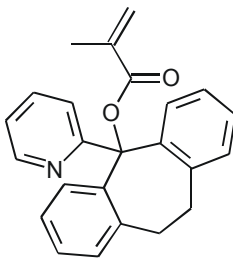
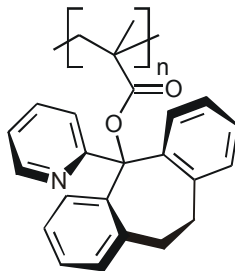
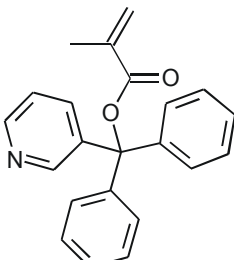
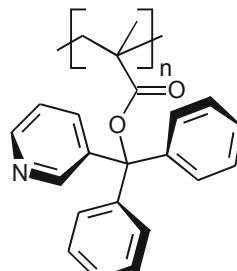
Abbildung 5.12: Drehwert Zeitdiagramm von Pd-*poly*-(D3PyMA) **p103** (c=1 in CH_2Cl_2 , 25°C).

5.4.3 Einsatz als Liganden in der Palladium-katalysierten allylischen Substitution

Die Katalyseergebnisse stimmen mit den Vorhersagen aus Kapitel 5.4.1 überein: Mit 2PyDBSMA **55** und *poly*-(2PyDBSMA) **p55** als Palladium-Liganden konnte trotz 25 Mol% Palladium, einer Reaktionstemperatur von 40°C und langer Reaktionszeiten kein Diphenylpropenylmalonat **101** isoliert werden (Tabelle 5.10, #1-2). Dies entspricht also exakt den Untersuchungen mit monomerem bzw. polymerem D2PyMA **52** (s. Tabelle 5.7). Damit konnte insbesondere bestätigt werden, dass ohne zusätzliche

Komplexierung des Allylpalladiumchlorids keine Katalysereaktion stattfindet, dass die Startgruppe DPEDA **63** keinen Einfluss hat und PMP **66** vollständig abgetrennt wird.

Tabelle 5.10: Allylische Substitution von Diphenylpropenylacetat **100** mit Dimethylmalonat in CH₂Cl₂ (Schema 5.12) – 2PyDBSMA **55** bzw. *poly*-(2PyDBSMA) **p55** und D3PyMA **53** bzw. *poly*-(D3PyMA) **p53** als Ligand.

			
2PyDBSMA 55	<i>poly</i> -(2PyDBSMA) p55	D3PyMA 53	<i>poly</i> -(D3PyMA) p53

# (MH-)	Ligand	Katalysator ^[a]	Mol% Pd	T (°C)	Zeit (h)	Ausb. (%) ^[b]	ee ^[c] (%)	Konf. ^[d]
1 (221)	55	<i>in-situ</i>	25	40	69	0	-	-
2 (222)	p55	<i>in-situ</i>	25	40	69	0	-	-
3 (220)	53	<i>in-situ</i>	25	40	69	33.5	-	-
4 (224)	p53	<i>in-situ</i>	25	40	40	97.7 ^[e]	3.1	S
5 (223)	p53	<i>in-situ</i>	100	25	14	77.5 ^[e]	2.6	R
6 (225)	p53	p103	25	40	40	96.9 ^[e]	0	-

^[a]Der Katalysator wurde entweder *in-situ* durch Rühren von Allylpalladiumchlorid-Dimer und Ligand ([N]/[Pd] = 2.4:1) für etwa 1 h bei 25°C in CH₂Cl₂ hergestellt oder es wurde der isolierte Komplex verwendet. ^[b]Ausbeute nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Kieselgel, PE:EE=9:1, v/v). ^[c]Bestimmt durch ¹H-NMR Spektroskopie mit 20 Mol% Eu(hfc)₃ als Shift-Reagenz. ^[d]Durch Vergleich der Verschiebungen mit Eu(hfc)₃ mit den entsprechenden Signalen von enantiomerenreinem (S)-Diphenylpropenylmalonat (s. Abbildung 5.8). ^[e]Laut DC-Kontrolle quantitativ (Kieselgel; EE:PE = 1:5, v/v, R_F (DPPA) = 0.51, R_F (DPPM) = 0.33).

Die mit D3PyMA **53** und *poly*-(D3PyMA) **p53** gebildeten Palladium-Komplexe sind hingegen katalytisch ähnlich aktiv (Tabelle 5.10, #3,4,5) wie entsprechende Komplexe mit 3PyDBSMA **56** bzw. *poly*-(3PyDBSMA) **p56** (Tabelle 5.8, #5,9,14). Auch hier erhält man mit **p53** bei 25 Mol% Palladium und 40°C quantitativen Umsatz, während mit monomerem **53** die Ausbeuten geringer sind (Tabelle 5.10, #3,4). Dies bestätigt die Aussage aus Kapitel 5.3, dass mit 3-Pyridyl-derivatisierten (Poly-) Methacrylaten zwar katalytisch aktive, aber sehr labile Palladium-Komplexe entstehen und diese von einem Überschuss des polymeren Liganden besser stabilisiert werden als von einem Überschuss des Monomers.

Erwartungsgemäß sind die Enantioselektivitäten mit **p53** allerdings aufgrund der nicht konformationsstabilen Helix (vgl. Abbildung 5.12) nur sehr gering. Mit **p53** als Ligand

entsteht nach der üblichen *in-situ*-Komplexierung und Reaktion mit 25 Mol% Palladium bei 40°C (*S*)-konfiguriertes Produkt mit einem leichten Enantiomerenüberschuss von ca. 3% *ee*. Nach den Betrachtungen aus Kapitel 5.4.2 sollte bei diesen Reaktionsbedingungen überwiegend die thermodynamisch stabilere (-)-Helix vorliegen (vgl. Abbildung 5.12) und für die asymmetrische Induktion verantwortlich sein.

Führt man die entsprechende Reaktion mit **p53** und 1 Äquivalent Palladium bei 25°C durch, um möglichst raschen Umsatz (bei einem Überschuss der bei der Polymerisation kinetisch bevorzugten (+)-Helix) zu erhalten, wird in einem ebenfalls geringen Enantiomerenüberschuss von fast 3% *ee* hingegen (*R*)-konfiguriertes Diphenylpropenylmalonat **101** gebildet. Insgesamt sind die Enantioselektivitäten jedoch zu klein, um auf eine Umkehr der asymmetrischen Induktion durch eine Helix-Inversion des polymeren Liganden schließen zu können.

Die niedrigen Enantiomerenüberschüsse der mit **p53** als Ligand hergestellten Katalyseprodukte bestätigen aber, dass für signifikante Enantioselektivitäten polymere Liganden mit einer konformationsstabilen, helikal-chiralen Überstruktur benötigt werden.

Mit Hilfe von *poly*-(2PyDBSMA) **p55** und *poly*-(D3PyMA) **p53** konnte daher der in Kapitel 5.3 aufgestellte „proof of principle“ für die Verwendbarkeit von helikal-chiralen Polymethacrylaten als Liganden in asymmetrischen Übergangsmetallkatalysen noch einmal abgesichert werden.

Als nächster Schritt sollte das Katalysesystem sowohl in Bezug auf die katalytische Aktivität als auch im Bezug auf die Enantioselektivität verbessert werden.

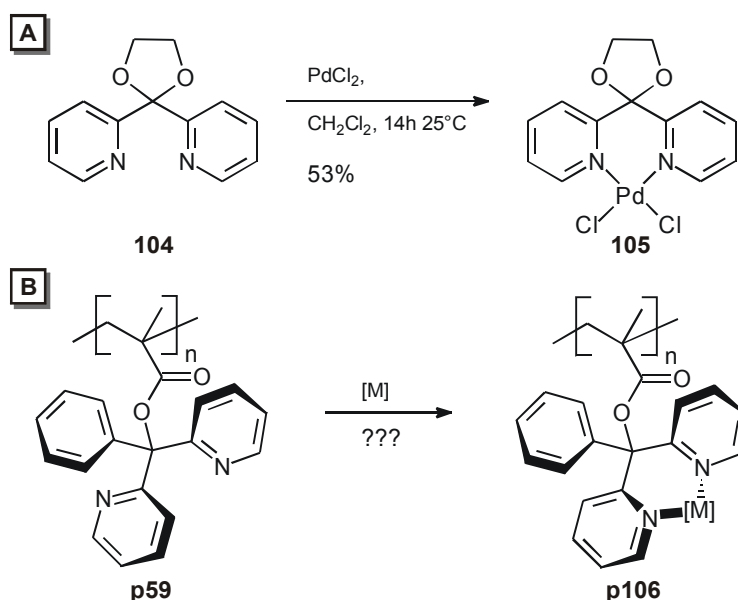
6 Polymethacrylate mit zwei Pyridyl-Gruppen pro Repetiereinheit

Ausschlaggebend für die niedrigen Enantioselektivitäten der Systeme mit *poly*-(3PyDBSMA) **p56** sollten die labilen monodentaten Palladium-Komplexe sein, wodurch die Substitution auch über achirale Zwischenstufen ablaufen kann. Außerdem werden vor allem die Palladium(0)-Spezies nur schlecht stabilisiert, so dass während der Katalysereaktion elementares Palladium ausfällt, was sich negativ auf die Umsätze auswirkt. Der Verlust an katalytisch aktiven Zentren sollte – ebenso wie die Bildung von achiralen Palladium-Komplexen während der Katalysereaktion – durch eine bidentate Komplexierung des Übergangsmetalls reduziert werden können.

Daher wurden Polymethacrylate mit zwei Pyridyl-Ringen pro Monomer-Einheit und der dadurch gegebenen Möglichkeit zur Bildung von Chelat-Komplexen synthetisiert.

6.1 Phenyl-*bis*-(2-Pyridyl)-methylemethacrylat (PB2PyMA)

Ein literaturbekanntes Polymer mit zwei Pyridyl-Gruppen pro Monomer-Einheit ist *poly*-(PB2PyMA) **p59**.



Schema 6.1: (A) Komplexierung von Palladium mit 2,2-Bis-(2-pyridyl)-1,3-dioxolan nach Newkome,^[121] (B) Mögliche Komplexierung eines Übergangsmetalls M mit *poly*-(PB2PyMA) **p59**.

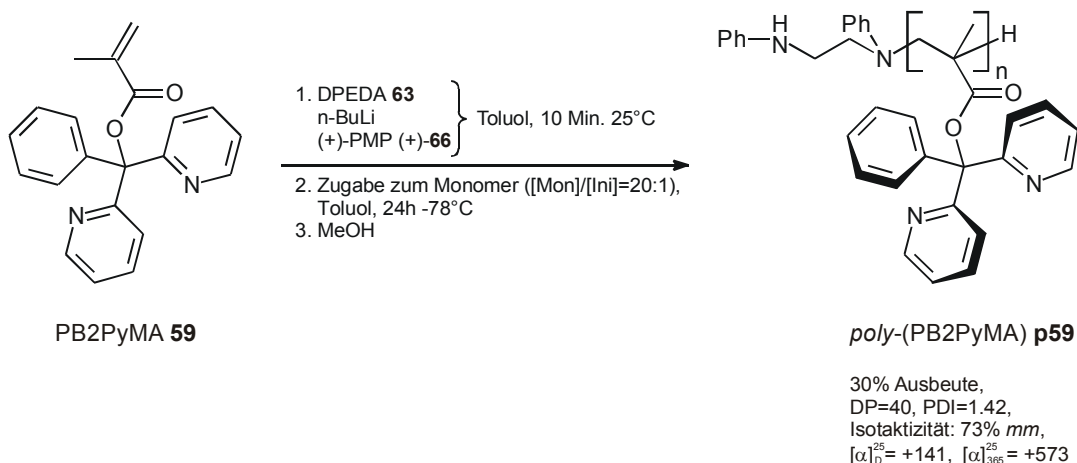
Ähnlich wie der von Newkome et al. beschriebene Komplex **105**^[121] (Schema 6.1 A), hoffte man, auch von **p59** Verbindungen zu erhalten, bei denen das Übergangsmetall

bidentat koordinativ an die Stickstoff-Atome beider Pyridyl-Ringe gebunden ist (Schema 6.1 B). Durch diese Verbrückung der beiden Pyridyl-Ringe könnte zudem – analog dem Einfluss der Ethylen-Brücke der Dibenzosuberyl-Derivate – die in Lösung labile Helix von *poly*-(PB2PyMA) **p59** stabilisiert werden (vgl. Tabelle 4.2, Tabelle 4.3).

6.1.1 Synthese des Monomers und Polymerisation

Die Synthese des Monomers **59** erfolgte entsprechend Schema 4.1 A und Schema 4.2 nach abgewandelter Literaturvorschrift^[64] aus 2-Brompyridin, 2-Benzoylpyridin und Methacrylsäurechlorid in 38% Ausbeute (bezogen auf 2-Brompyridin, Lit.: 19%).

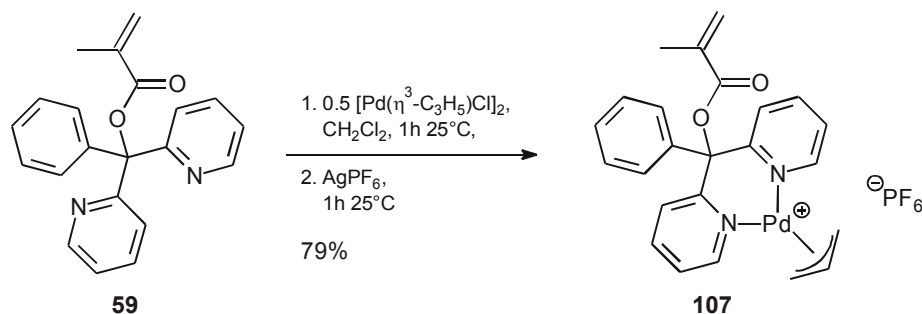
Nach der gangselektiven anionischen Polymerisation unter Standardbedingungen (vgl. Kapitel 4.2) konnte *poly*-(PB2PyMA) **p59** in 30% Ausbeute (Benzol-Hexan unlöslicher Anteil) isoliert werden (Schema 6.2). Das Polymer ist allerdings nicht rein isotaktisch (73% *mm*), und der Anfangsdrehwert von $[\alpha]_D^{25} = +141$ ist deutlich niedriger als etwa der von *poly*-(D2PyMA) **p52** ($[\alpha]_D^{25} = +364$, Schema 5.3). Dies bedeutet, dass das hergestellte **p59** nicht einhändig-helikally ist. Vielmehr liegen in den Polymerketten – durch Umkehrpunkte an den nicht isotaktischen Positionen voneinander getrennte – links- und rechtshändige Helixabschnitte nebeneinander vor, (vgl. Schema 3.1). Dabei überwiegen die Anteile an rechtsdrehenden Helices.



Schema 6.2: Gangselektive anionische Polymerisation von PB2PyMA **59**.

6.1.2 Komplexierung von Palladium

Durch Rühren einer Lösung von Allylpalladiumchlorid und monomerem PB2PyMA **59** bei einem Stickstoff-Palladium-Verhältnis von 2:1 in CH_2Cl_2 für eine Stunde bei 25°C und anschließendem Austausch des Gegenions (Cl^- gegen PF_6^-) konnte nach Umkristallisation der Komplex **107** in 79% Ausbeute isoliert werden (Schema 6.3).



Schema 6.3: Komplexierung von Allylpalladiumchlorid mit PB2PyMA **59**.

Durch Umkristallisieren in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ konnten Einkristalle erhalten werden, die den Anforderungen für eine Kristallstrukturanalyse genügten. Die Kristallstruktur ist in Abbildung 6.1 gezeigt.

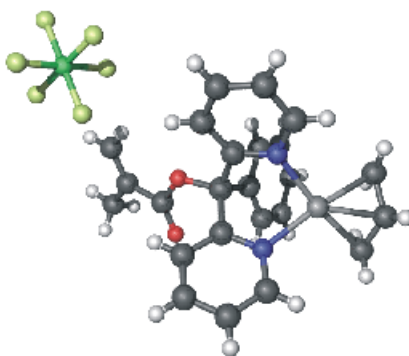


Abbildung 6.1: Kristallstruktur des Palladium-PB2PyMA-Komplexes **107**.

Wie erhofft, ist ein bidentater Komplex entstanden, bei dem die koordinativen Bindungen von Palladium zu den Stickstoff-Atomen der beiden Pyridyl-Ringe etwa gleich lang sind (2.102(4) Å bzw. 2.121(4) Å). Das Hexafluorophosphat-Ion ist hingegen nicht koordinativ an Palladium gebunden.

Im ^1H -NMR-Spektrum des Komplexes **107** bei Raumtemperatur weisen starke Linienverbreiterungen auf ein dynamisches System hin (Abbildung 6.2). Bei Abkühlen der CD_2Cl_2 -Lösung treten getrennte Signalsätze von zwei unterschiedlichen Spezies auf, die im Verhältnis von 2.7:1 stehen. Bei beiden Verbindungen handelt es sich um

Palladium-Komplexe, wie die tieffeldigen ^{13}C -Verschiebungen von 158.4 ppm bzw. 157.9 ppm der Kohlenstoff-Atome 6-C zeigen (beim unkomplexierten PB2PyMA **59** beträgt die entsprechende Verschiebung 148.2 ppm, vgl. Abbildung 6.9).

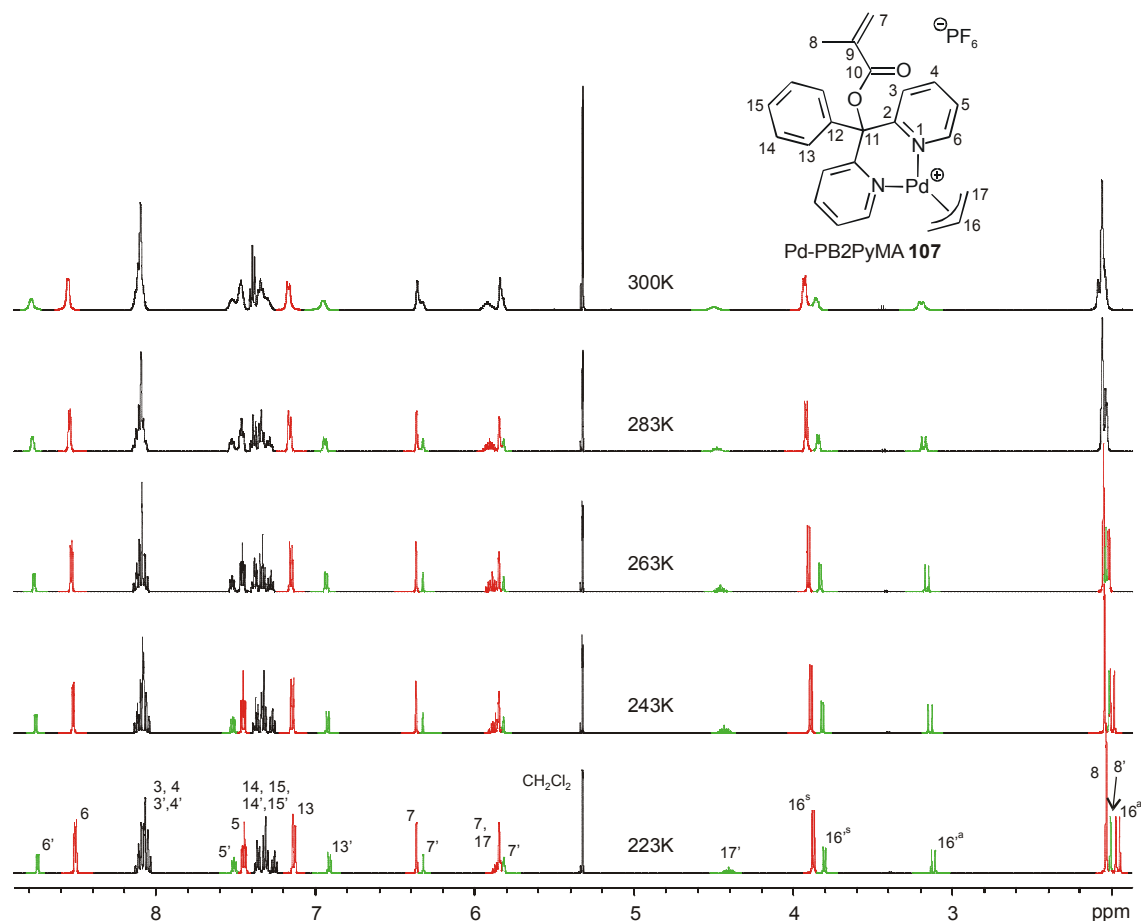


Abbildung 6.2: ^1H -NMR-Spektren von **107** bei den jeweils angegebenen Temperaturen (500MHz, CD_2Cl_2).

Es wurde vermutet, dass es sich bei den Verbindungen um den *exo*-Komplex **107x** und um den *endo*-Komplex **107n** handelt (s. Abbildung 6.3) – analog zu den Untersuchungen der Allylpalladium-Komplexe von Phosphinooxazolin^[113, 122] wie **102** (s. Tabelle 5.5).

Um diese Annahme zu verifizieren, wurde bei tiefer Temperatur ein phasensensitives NOESY-Spektrum bei einer Mischzeit von 1200 ms aufgenommen (Abbildung 6.3). Im ersten Ausschnitt (A) sieht man (anti zur Phase der Diagonalen) die NOE-Signale zwischen den Pyridyl-Protonen 6-H von minor- und major-Verbindung und den Protonen 16-H und 17-H des entsprechenden Allylteils. Bei der weniger populierten Substanz beobachtet man ein Kreuzsignal für 16-H^a/6-H und ein schwaches für

$16\text{-H}^s/6\text{-H}$, während keine Korrelation zwischen 17-H und 6-H zu erkennen ist. Bei der major-Verbindung sieht man ein starkes Signal für $16\text{-H}^s/6\text{-H}$, während der Kreuzpeak für $16\text{-H}^a/6\text{-H}$ nur wenig intensiv ist. Außerdem tritt ein schwaches NOE-Signal für $17\text{-H}/6\text{-H}$ auf.

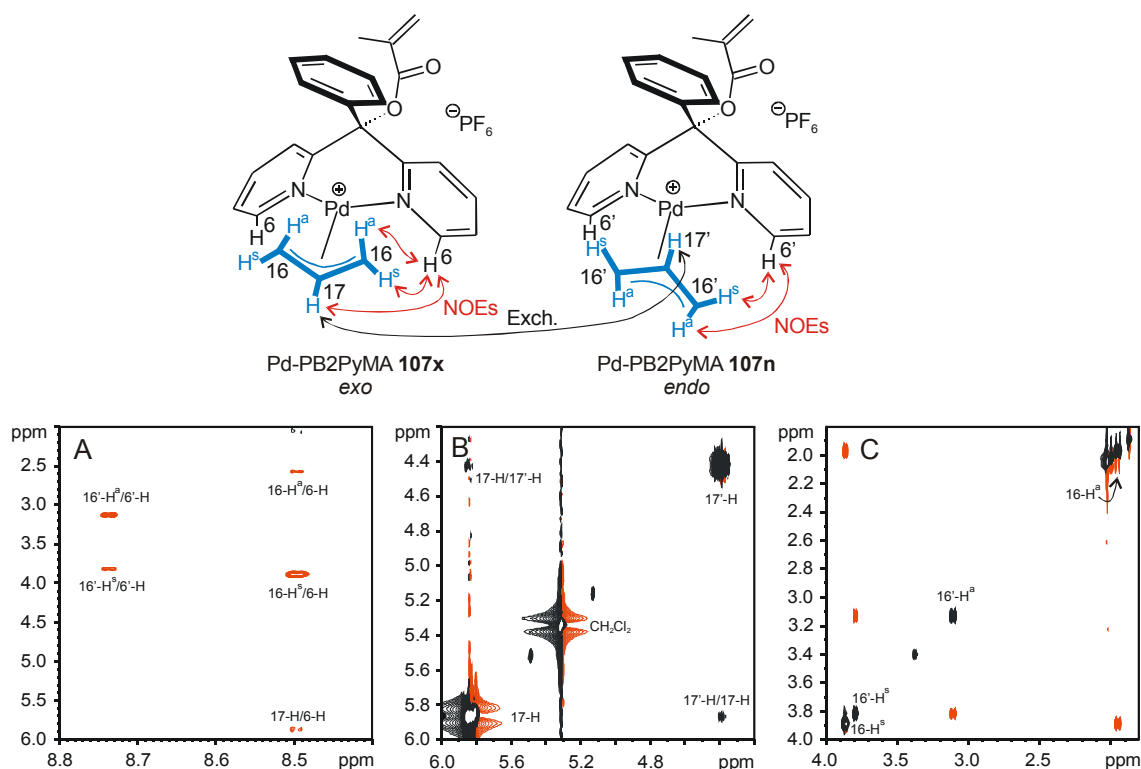


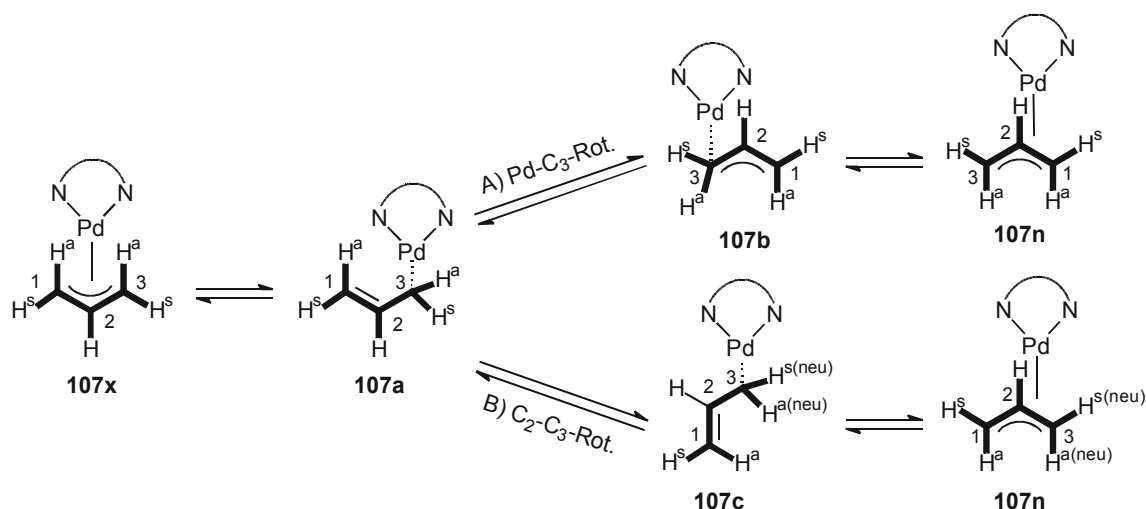
Abbildung 6.3: Ausschnitte aus den phasensensitiven NOESY-Spektren von **107** (500MHz, 223K, CD_2Cl_2 , 1200 ms Mischzeit).

Daraus wurde geschlossen, dass die major-Verbindung dem *exo*-Komplex **107x** entspricht, bei dem die Bindung $\text{C}_{17}\text{-H}_{17}$ von der Phenylgruppe wegzeigt, wie dies in der Kristallstruktur von **107** gefunden wurde. Bei der minor-Verbindung hingegen sollte es sich um den entsprechenden *endo*-Komplex **107n** handeln, bei dem die Bindung $\text{C}_{17}\text{-H}_{17}$ zum Phenyl-Ring zeigt.

Ausschnitt B zeigt einen (schwachen) Austausch-Peak (in Phase zur Diagonalen) zwischen den Protonen 17-H und $17'\text{-H}$ von *exo*- und *endo*-Komplex. Dies belegt, dass sich beide Verbindungen in Lösung ineinander umwandeln.

Für die Umwandlung der *exo*- in die *endo*-Verbindungen sind bei den Phosphino-oxazolin-Systemen zwei $\pi\text{-}\sigma\text{-}\pi$ -Mechanismen beschrieben, die auch für **117** in Betracht kommen.^[113, 122] Nach Bildung des σ -Komplexes durch Öffnung einer der terminalen Allyl-Kohlenstoff-Palladium-Bindungen kann zum einen eine Drehung um die $\text{C}_3\text{-Pd}$ -

Bindung erfolgen (Schema 6.4, Weg A). Dabei bleiben die *syn*-ständigen Protonen H^s in der *syn*-Position und die *anti*-Protonen H^a in der *anti*-Stellung. Zum anderen kann eine Drehung um eine interne Allyl-Bindung stattfinden (hier: C_2-C_3 , Schema 6.4, Weg B). Dabei geht ein Proton aus der *anti*- in die *syn*-Position (hier: $3-H^a$ in $3-H^s$) über und umgekehrt.



Schema 6.4: Mögliche π - σ - π -Mechanismen für die Umwandlung von **107x** in **107n**.

Somit sollte durch eine Auswertung der durch chemischen Austausch vermittelten NOEs zwischen *exo*- und *endo*-Komplex über den Mechanismus der Umlagerung entschieden werden können. Da im NOESY-Spektrum aber keine Austausch-Signale zwischen den terminalen Protonen 17-H gefunden wurden (s. Abbildung 6.3 C), war dies für den Komplex **107** nicht möglich. Da für diese Arbeit jedoch eher die polymeren Systeme interessant sind, wurde auf weitere Untersuchungen – z. B. mit Hilfe von NOESY-Spektren bei anderen Mischzeiten – verzichtet.

Im Gegensatz zum monomeren System erhält man bei Komplexierungsversuchen von Allylpalladiumchlorid mit *poly*-(PB2PyMA) **p59** (s. Kapitel 9.10.15) leider eine in üblichen organischen Lösungsmitteln wie Toluol, THF oder CH_2Cl_2 unlösliche Verbindung, die nicht weiter charakterisiert wurde.

Trotzdem wurden die katalytischen Aktivitäten der *in-situ* gebildeten Palladium-Komplexe von monomerem und polymerem PB2PyMA **59** untersucht.

6.1.3 Einsatz als Liganden in der Palladium-katalysierten allylischen Substitution

Bei Einsatz von 25 Mol% des *in-situ* hergestellten Palladium-Komplexes von PB2PyMA **59** als Katalysator für die allylische Substitution von Diphenylpropenylacetat **100** mit Dimethylmalonat (vgl. Schema 5.12) erhält man bei Raumtemperatur (laut DC-Kontrolle) schon nach einer Stunde quantitativen Umsatz (Tabelle 6.1, #1).

Tabelle 6.1: Allylische Substitution von Diphenylpropenylacetat **100** mit Dimethylmalonat in CH₂Cl₂ (Schema 5.12) – PB2PyMA **59** bzw. *poly*-(PB2PyMA) **p59** als Ligand.

PB2PyMA **59**

poly-(PB2PyMA) **p59**

# (MH-)	Ligand	Katalysator ^[a]	Mol% Pd	T (°C)	Zeit (h)	Ausbeute (%) ^[b]	ee ^[c] (%)	Konf. ^[d]
1 (222)	59	<i>in-situ</i>	25	40	1	73.2 ^[e]	-	-
2 (220)	p59	<i>in-situ</i>	25	40	1	90.7 ^[e]	6.4	<i>R</i>
3 (224)	p59	<i>in-situ</i>	10	25	3	85.4 ^[e]	4.7	<i>R</i>
4 (223)	p59	<i>in-situ</i>	5	25	6	87.0 ^[e]	6.4	<i>R</i>
5 (223)	p59	<i>in-situ</i>	2	25	150	19.7	5.8	<i>R</i>

^[a]Der Katalysator wurde *in-situ* durch Rühren von Allylpalladiumchlorid-Dimer und Ligand ([N]/[Pd] = 2.4:1) für etwa 1 h bei 25°C in CH₂Cl₂ hergestellt. ^[b]Ausbeute nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Kieselgel, PE:EE=9:1, v/v). ^[c]Bestimmt durch ¹H-NMR Spektroskopie mit 20 Mol% Eu(hfc)₃ als Shift-Reagenz. ^[d]Durch Vergleich der Verschiebungen mit Eu(hfc)₃ mit den entsprechenden Signalen von enantiomerenreinem (S)-Diphenylpropenylmalonat (s. Abbildung 5.8). ^[e]Laut DC-Kontrolle quantitativ (Kieselgel; EE:PE = 1:5, v/v, R_F (DPPA) = 0.51, R_F (DPPM) = 0.33).

Bei der *in-situ*-Komplexierung von Allylpalladiumchlorid mit *poly*-(PB2PyMA) **p59** bildet sich – wie nach den Komplexierungsversuchen aus Kapitel 6.1.2 zu erwarten – zunächst eine in CH₂Cl₂ unlösliche Verbindung. Nach Zugabe von DPPA **100**, Dimethylmalonat und BSA (vgl. Schema 5.12) klarte die Reaktionsmischung jedoch glücklicherweise auf, so dass die eigentliche Katalysereaktion in homogener Phase untersucht werden konnte.

Das Katalysesystem mit dem polymeren Liganden **p59** ist ähnlich reaktiv wie das mit dem monomeren Analogon (Tabelle 6.1, #2). Selbst bei Raumtemperatur mit nur

5 Mol% Palladium erhält man mit dem *in-situ* gebildeten Pd-**p59**-Komplex in 6 Stunden quantitativem Umsatz (Tabelle 6.1, #4).

Somit konnte die katalytische Aktivität gegenüber dem System mit *poly*-(3PyDBSMA) **p56**, bei dem 25 Mol% Palladium, eine Reaktionstemperatur von 40°C und mindestens 14 Stunden Reaktionszeit benötigt wurden (s. Tabelle 5.8, #3-6), deutlich gesteigert werden. Die hohe Reaktivität des Systems mit *poly*-(PB2PyMA) **p59** ist ein Indiz dafür, dass mit dem Polymer *in-situ* ein ähnlicher bidentater Palladium-Komplex entsteht, wie er mit monomerem PB2PyMA **59** nachgewiesen wurde (vgl. Abbildung 6.1).

Allerdings konnten die (*R*)-konfigurierten Katalyseprodukte nur mit einem sehr geringen Enantiomerenüberschuss von ca. 5% isoliert werden. Die schlechten Enantioselektivitäten werden auf die nicht einhändig-helikale und zudem nicht konformationsstabile Struktur von *poly*-(PB2PyMA) **p59** zurückgeführt.

Es wurde deswegen nach Möglichkeiten gesucht, wie man unter Beibehaltung der Reaktivität durch die bidentaten Pd-PB2PyMA-Komplexe konformationsstabile Polymere synthetisieren kann.

6.2 Copolymere mit Phenyl-*bis*-(2-Pyridyl)-methacrylat (PB2PyMA)

Eine Möglichkeit zur Herstellung von Polymeren mit PB2PyMA-Bausteinen und einer stabilen helikalen Struktur besteht nach Arbeiten von Ren et al. in der Copolymerisation mit TrMA **41** (vgl. Kapitel 4.5 und Tabelle 4.6).^[87]

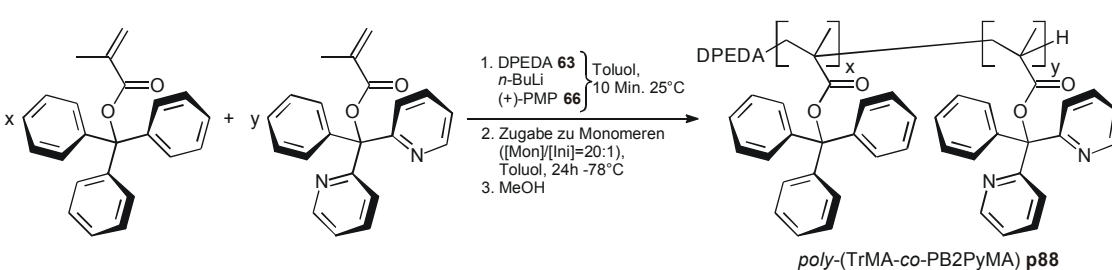
6.2.1 Synthese und Polymerisation

Durch Zugabe der Initiatorlösung zu einer Lösung aus TrMA **41** und PB2PyMA **59** wurden daher zwei statistische Copolymere mit einem TrMA-PB2PyMA-Verhältnis von etwa 1:1 (**p88₁₁**) und 2:1 (**p88₂₁**) hergestellt (Tabelle 6.2).

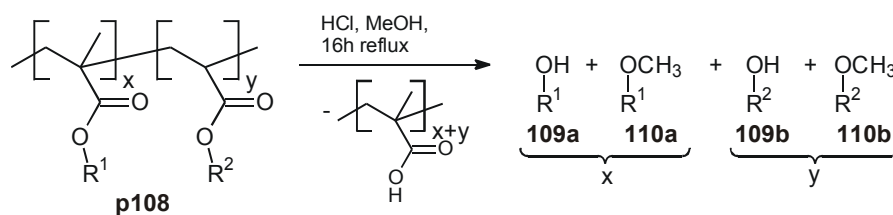
Die Comonomer-Verhältnisse im Polymer wurden dabei durch die Untersuchung der bei der sauren Hydrolyse abgespaltenen Seitengruppen bestimmt. Dazu wurden die Polymere in methanolischer HCl-Lösung für 16 Stunden refluxiert. Anschließend wurde die Reaktionsmischung mit methanolischer KOH basisch gemacht, mit Wasser verdünnt und die Triarylmethyl-Derivate durch Extraktion mit Et₂O abgetrennt. Nach Abziehen des Et₂O wurde der Rückstand im Drehschieberpumpenvakuum getrocknet und ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht. Man fand neben den Signalen der jeweiligen

Triarylmethyl-Alkohole **109a/b** auch die der entsprechenden Methylether **110a/b** (Schema 6.5). Durch Integration der Signale der $-OH$ - bzw. der $-OCH_3$ -Gruppen von **109a/110a** und von **109b/110b** kann das Verhältnis der Comonomere dennoch direkt aus dem Gemisch errechnet werden. Die so bestimmten Verhältnisse stimmen gut mit denen der eingesetzten Monomere überein, was ein Indiz für den statistischen Einbau der Comonomere ist.

Tabelle 6.2: Anionische gangselektive Copolymerisation von PB2PyMA **59** mit TrMA **41**.

								
# Polymer	x/y (th.) ^[a]	x/y (gef.) ^[b]	Ausbeute (%) ^[c]	DP ^[d]	PD ^[d]	% mm ^[e]	$[\alpha]_D^{25}$ ^[f]	$[\alpha]_{365}^{25}$ ^[f]
1 p88₁₁	1:1	1.0 : 1.0	77	65	1.26	>99	+377	+1494
2 p88₂₁	2:1	2.2 : 1.0	85	76	1.43	>99	+362 ^g	+1431 ^[f]

^[a]Verhältnis der eingesetzten Comonomere. ^[b]Aus 1H -NMR-Untersuchung der bei der sauren Hydrolyse der Polymere abgespaltenen Seitenketten (vgl. Schema 6.5). ^[c]Benzol-Hexan-unlösliche Fraktion. ^[d]Aus GPC-Untersuchung (PMMA-Standard) des nach saurer Hydrolyse und anschließender Methylierung mit Diazomethan erhaltenen PMMA. ^[e]Aus 1H -NMR-Untersuchung des erhaltenen PMMA. ^[f] $c=1$ in $CHCl_3/F_3CCH_2OH$ (9:1, v/v). ^[g] $c=1$ in CH_2Cl_2 .



Schema 6.5: Mögliche Produkte der sauren Hydrolyse des Copolymers **p108** in methanolischer HCl-Lösung.

Im Vergleich zur Synthese des Homopolymers **p59** (Schema 6.2) konnten die Copolymere in höheren Ausbeuten und mit besseren (Gang-) Selektivitäten hergestellt werden (Tabelle 6.2). So sind die Polymere **p88₁₁** und **p88₂₁** rein isotaktisch und haben hohe optische Aktivitäten. Die Drehwerte der beiden Copolymere sind dabei vergleichbar mit dem von literaturbekannten^[87] einhändig-helikalen *poly*-(TrMA) **p41** ($[\alpha]_D^{25} = +345$, s. Tabelle 4.2).

Das CD-Spektrum von **p88₁₁** (Abbildung 6.4) zeigt im Vergleich zum Homopolymer *poly*-(PB2PyMA) **p59** deutlich höhere molare Elliptizitäten, insbesondere bei etwa 232 nm. Dies lässt auf einen größeren Überschuss an einhändiger (+)-Helix im Copolymer schließen. Außerdem sieht man im Gegensatz zu dem Spektrum von *poly*-(TrMA) **p41** eine Bande bei 262 nm, die auf eine chirale Umgebung der Triarylmethyl-Gruppen hinweist.

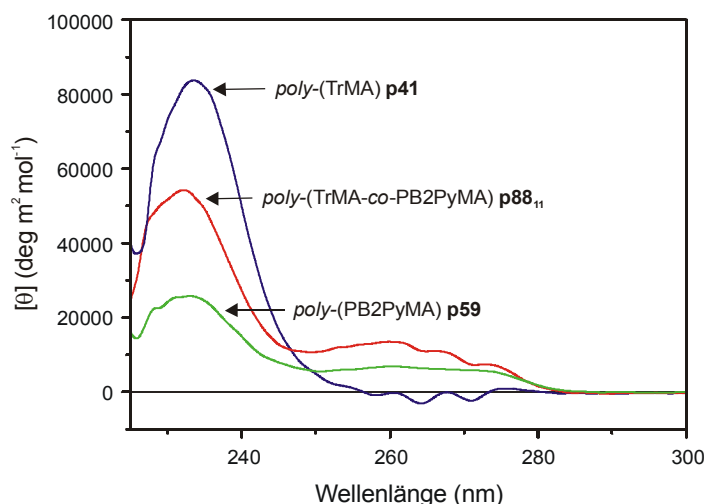


Abbildung 6.4: CD-Spektren von (A) *poly*-(TrMA-co-PB2PyMA) **p88₁₁** und den entsprechenden Homopolymeren **p41** und **p59** (CH_2Cl_2 , 25°C; $c = 93.8\text{--}94.4 \text{ nmol/mL}$, bezogen auf die jeweiligen Monomer-Einheiten).

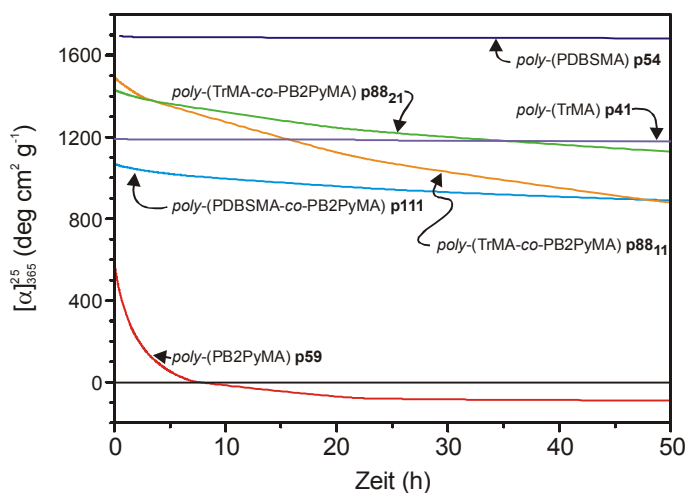


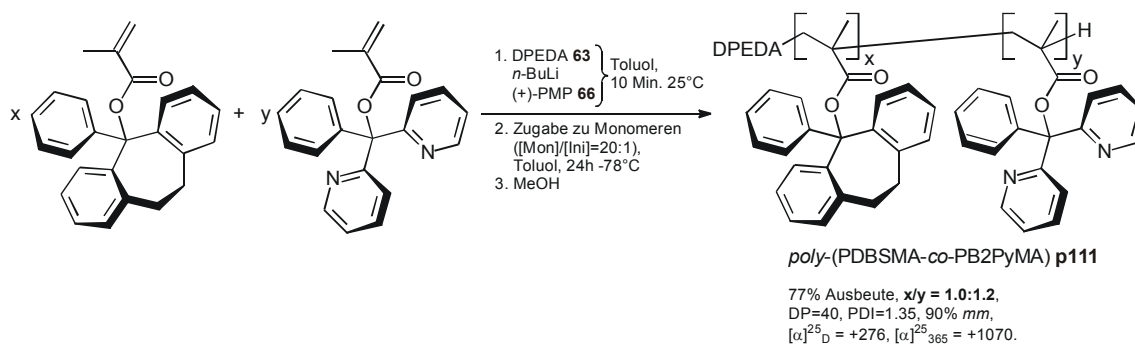
Abbildung 6.5: Drehwert-Zeit-Diagramme der Homopolymere **p41**, **p54** (beide in THF) und **p59** (in $\text{CHCl}_3/\text{F}_3\text{CCH}_2\text{OH}$, $v/v=9:1$) sowie der Copolymere **p111**, **p88₁₁** (beide in $\text{CHCl}_3/\text{F}_3\text{CCH}_2\text{OH}$, $v/v=9:1$) und **p88₂₁** (in CH_2Cl_2) ($c=1$, 25°C).

Das Drehwert-Zeit-Diagramm in Abbildung 6.5 zeigt, dass die Drehwerte – und damit die helikalen Strukturen – der TrMA-Copolymere **p88** in Lösung deutlich stabiler sind

als die des Homopolymers **p59**. Während die Helix von **p59** schon nach etwa 7 Stunden vollständig racemisiert ist, nimmt die optische Aktivität des 1:1-Copolymers **p88₁₁** bei 25°C in CH₂Cl₂ innerhalb von 50 Stunden lediglich auf ca. 60% des Anfangswerts ab ($[\alpha]_{365}^{25} = +1494$, $[\alpha]_{50}^{25} = +874$). Diese Stabilisierung wird von Ren et al. auf einen kooperativen Effekt des Tritylmethacrylats **41** zurückgeführt.^[87]

Eine weitere Stabilisierung der helikalen Struktur konnte durch die Steigerung des Anteils an TrMA **41** erreicht werden, denn der Drehwert von **p88₂₁** geht im Vergleich zu dem von **p88₁₁** langsamer zurück. Trotzdem ist auch dieses Copolymer nicht so konformationsstabil wie das Homopolymer *poly*-(TrMA) **p41**.

Daher wurde mit PDBSMA **54** als Comonomer das bislang nicht literaturbekannte *poly*-(PDBSMA-*co*-PB2PyMA) **p111** (PDBSMA/PB2PyMA ≈ 1:1) synthetisiert (Schema 6.6).



Schema 6.6: Gangselektive anionische Copolymerisation von PDBMSA **54** und PB2PyMA **59**.

Der größere sterische Anspruch des Dibenzosuberyl-Derivates PDBSMA **54** gegenüber TrMA **41** bewirkt bei diesem Copolymer die erhoffte bessere Stabilisierung der Überstruktur, die optische Aktivität nimmt bei 25°C in CH₂Cl₂ in 50 Stunden nur sehr langsam ab ($[\alpha]_{365}^{25} = +1070$, $[\alpha]_{50}^{25} = +890$, Abbildung 6.5). Damit ist der Drehwert dieses 1:1-Copolymers in Lösung fast so konstant wie der des Homopolymers **p54**.

Allerdings zeigen der relativ niedrige Anfangsdrehwert von $[\alpha]_{365}^{25} = +1070$ und vor allem die nicht rein isotaktisch konfigurierte Hauptkette (90% *mm*, Schema 6.6), dass die Überstruktur von *poly*-(PDBSMA-*co*-PB2PyMA) **p111** nicht perfekt einhändig-helikale ist. In den Polymerketten von **p111** liegen vielmehr rechts- und linksdrehende helikale Abschnitte nebeneinander vor, wobei die rechtsdrehenden Anteile überwiegen.

Entsprechend sind die Elliptizitäten von *poly*-(PDBSMA-*co*-PB2PyMA) **p111** (Abbildung 6.6) niedriger als die der beiden Homopolymere, insbesondere im Vergleich zu **p54**.

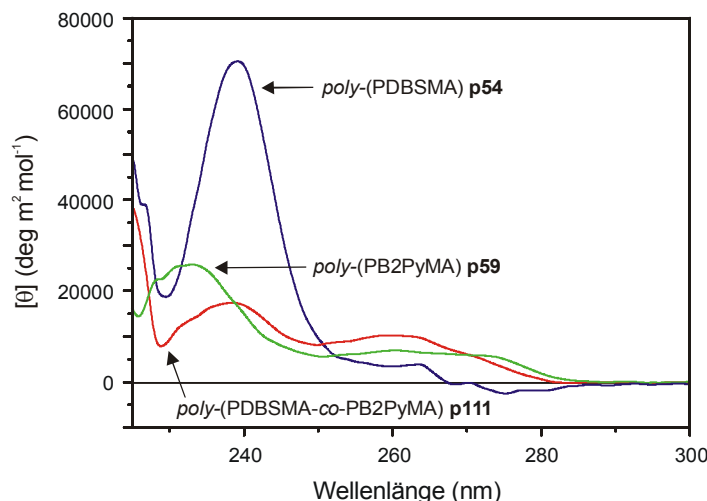
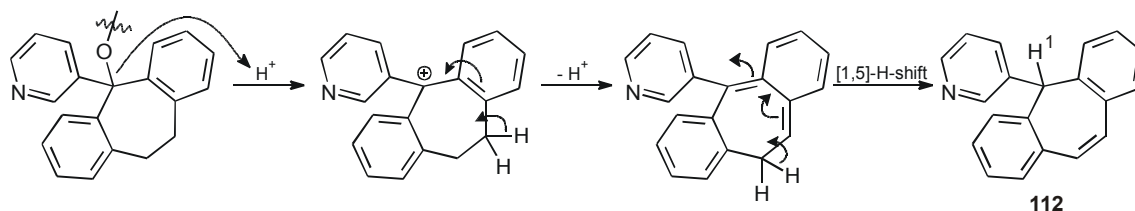


Abbildung 6.6: CD-Spektren von *poly*-(PDBSMA-*co*-PB2PyMA) **p111** und den entsprechenden Homopolymeren **p54** und **p59** (CH₂Cl₂, 25°C; c = 79.0-93.8 nmol/mL, bezogen auf die jeweiligen Monomer-Einheiten).

Die Bestimmung der Comonomer-Verhältnisse von **p111** erfolgte wiederum durch eine NMR-spektroskopische Analyse der bei der sauren Hydrolyse vom Polymer abgespaltenen Verbindungen (Schema 6.5). Im Gegensatz zur Untersuchung der TrMA-Copolymere muss hier zusätzlich das Eliminierungsprodukt **112** berücksichtigt werden, das nach dem in Schema 6.7 beschriebenen Mechanismus bei der Hydrolyse der PDBSMA-Bausteine gebildet wird.



Schema 6.7: Möglicher Mechanismus der Eliminierung von PDBSMA **54** zu **112** bei saurer Hydrolyse.

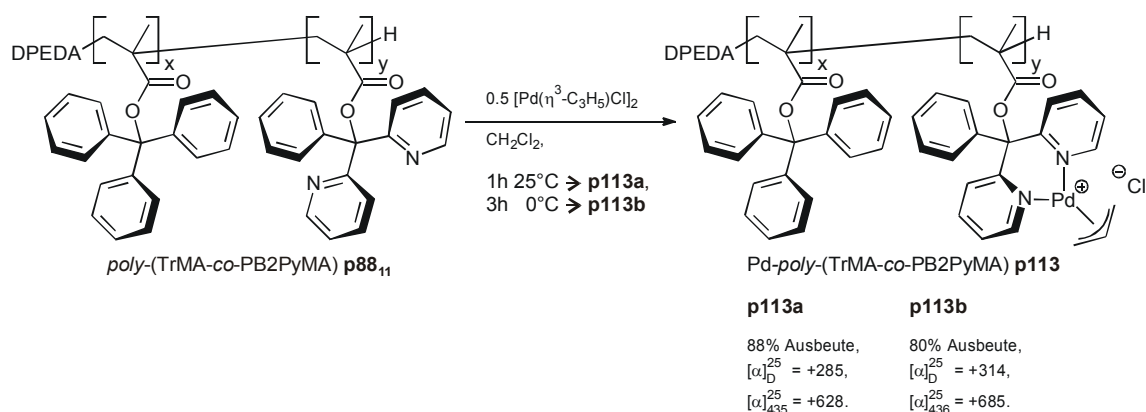
Trotzdem kann das Verhältnis der Comonomere durch Integration der Signale der -OH-Gruppen von **109a/b**, der -OCH₃-Protonen von **110a/b** und von 1-H aus **112** direkt aus dem Gemisch errechnet werden. Die so bestimmten Verhältnisse stimmen wiederum ungefähr mit denen der eingesetzten Monomere überein.

Die Polymere **p88₁₁**/**p88₂₁** und **p111** vereinen somit im wesentlichen die Eigenschaften der beiden jeweiligen Comonomere: die Möglichkeit zur bidentaten Komplexierung von Übergangsmetallen über die beiden Stickstoff-Atome von PB2PyMA **59** und eine (weitgehend) konformationsstabile helikale Struktur in Lösung, wie sie von den Homopolymeren *poly*-(TrMA) **p41** und *poly*-(PDBSMA) **p54** bekannt ist.

Im nächsten Kapitel wird untersucht, ob sich diese Polymere als chelatisierende, helikal-chirale Liganden für Palladium eignen.

6.2.2 Komplexierung von Palladium

Die Palladium-*poly*-(TrMA-*co*-PB2PyMA)-Komplexe **p113** wurden durch Rühren einer Dichlormethanolösung aus Allylpalladiumchlorid-Dimer und dem Polymer bei einem Stickstoff-Palladium-Verhältnis von 2:1 entweder für eine Stunde bei 25°C (zu **p113a**) oder für 3 Stunden bei 0°C (zu **p113b**) in 80-88% Ausbeute dargestellt (Schema 6.8).



Schema 6.8: Darstellung der Palladium-*poly*-(TrMA-*co*-PB2PyMA)-Komplexe **p113**.

Der bei 0°C hergestellte Palladium-Komplex **p113b** hat dabei trotz der um 2 Stunden längeren Reaktionszeit einen etwas höheren Drehwert als der bei Raumtemperatur synthetisierte **p113a**. Dies zeigt, dass die in Lösung nicht vollständig konformationsstabile helikale Struktur von *poly*-(TrMA-*co*-PB2PyMA) **p88₁₁** während der Komplexierungsreaktion teilweise racemisiert und dass die Racemisierungsgeschwindigkeit bei 0°C niedriger ist als bei Raumtemperatur.

Genau wie das unkomplexierte Polymer **p88₁₁** sind auch die Palladium-Copolymer-Komplexe **p113a/b** in Lösung nicht konformationsstabil. So beträgt etwa der Drehwert von **p113a** nach 8 Stunden bei 25°C in CH₂Cl₂ nur noch 79% des Anfangsdrehwerts ($[\alpha_0]_D^{25}=314$, $[\alpha_8]_D^{25}=247$, s. Abbildung 6.7). Damit nimmt der Drehwert des

komplexierten Copolymers ähnlich schnell ab wie der des unkomplexierten. Die erhoffte Stabilisierung der helikalen Struktur in Lösung durch die Verbrückung der beiden Pyridyl-Ringe im bidentaten Palladium-Komplex (vgl. Kapitel 6.1) konnte also nicht beobachtet werden.

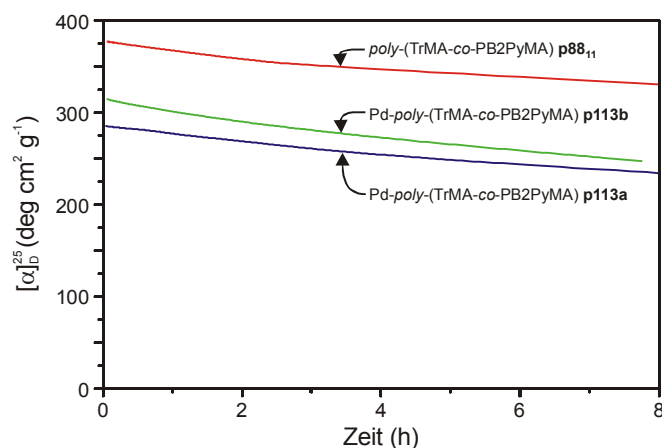


Abbildung 6.7: Drehwert-Zeit-Diagramm von *poly*-(TrMA-co-PB2PyMA) **p88₁₁** und der entsprechenden Palladium-Komplexe **p113a/b**.

An den CD-Spektren erkennt man, dass die chiroptischen Eigenschaften von unkomplexiertem und komplexiertem *poly*-(TrMA-co-PB2PyMA) **p88₁₁** vergleichbar sind. Die etwas geringeren molaren Elliptizitäten der Palladium-Polymer-Komplexe **p113** (insbes. bei 235 nm) zeigen dabei, dass die Struktur nicht mehr perfekt einhändig-helikally ist.

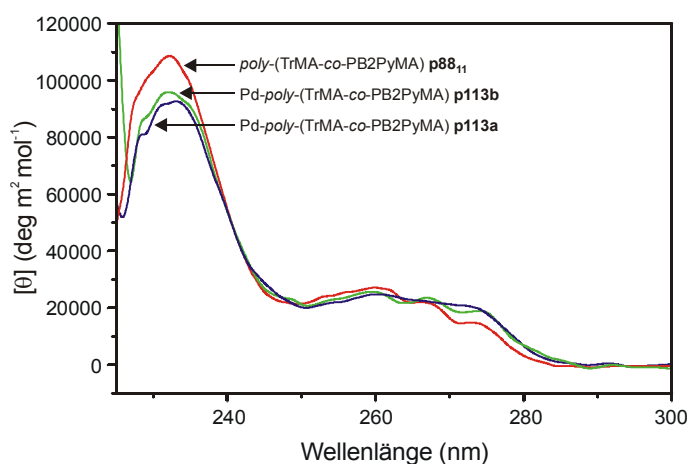


Abbildung 6.8: CD-Spektren von *poly*-(TrMA-co-PB2PyMA) **p88₁₁** und den entsprechenden Palladium-Komplexen **p113a/b** (CH₂Cl₂, 25°C; c = 26.1-47.1 nmol/mL, bezogen auf die jeweiligen Repetier-Einheiten).

Die Konstitution des Palladium-*poly*-(TrMA-*co*-PB2PyMA)-Komplexes **p113a** wurde schließlich mit Hilfe 2-dimensionaler NMR-Spektroskopie untersucht.

Dazu wurden zunächst (^1H , ^{13}C)-HSQC-Spektren von unkomplexiertem PB2PyMA **59** und dem entsprechenden Allylpalladiumchlorid-Komplex **114** sowie von unkomplexiertem *poly*-(PB2PyMA) **p59** aufgenommen (Abbildung 6.9 A-C). Dabei wurde von **114** (hergestellt analog zu **107**, nur ohne Austausch des Anions, vgl. Schema 6.3) das Rohprodukt untersucht. In den Abbildungen zeigen jeweils die tieffeldigen Ausschnitte mit den Signalen der CH-Gruppen neben den Stickstoff-Atomen.

Ähnlich den Untersuchungen mit 3PyDBSMA **56** (s. Abbildung 5.5) sieht man beim Vergleich der Spektren von monomerem und polymerem PB2PyMA **59** eine Änderung der ^1H -Verschiebungen – in diesem Fall ein leichter Hochfeld-Shift von 0.2 ppm – während die ^{13}C -Verschiebungen jeweils etwa 148 ppm betragen (Abbildung 6.9 A/C). Die Komplexierung von **59** wird hingegen von einem Tieffeld-Shift der ^{13}C -Verschiebungen des 1-C-Atoms um 5.9 ppm begleitet (Abbildung 6.9 A/B).

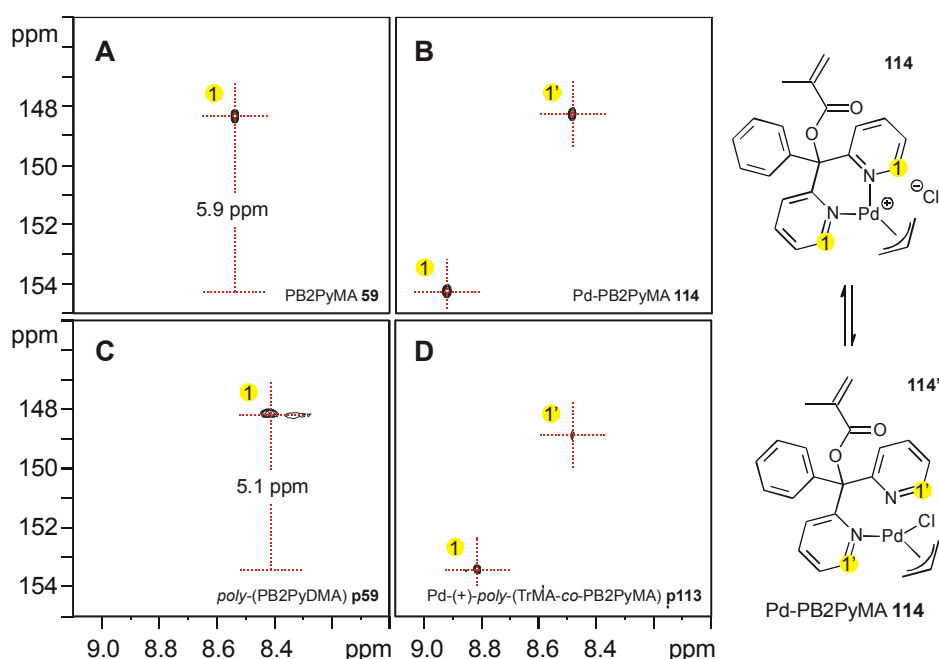


Abbildung 6.9: Tieffeld-Ausschnitte aus den (^1H , ^{13}C)-HSQC-Spektren von (A) unkomplexiertem **59** und (B) komplexiertem PB2PyMA **114** bzw. von (C) unkomplexiertem *poly*-(PB2PyMA) **p59** und (D) komplexiertem *poly*-(TrMA-*co*-PB2PyMA) **p113a** (500MHz, 300K, CD_2Cl_2).

Wie bei dem Komplex **107** mit PF_6^- als Gegenion (vgl. Abbildung 6.2) beobachtet man auch beim Palladium-PB2PyMA-Komplexes **114** in Lösung zwei Spezies. Während es sich bei **107** um zwei isomere bidentate Komplexe handelte, treten hingegen im

Korrelationsspektrum sowohl von **114** Signale von „komplexierten“ als auch von „unkomplexierten“ Pyridyl-Gruppen auf. Nach Integration der entsprechenden ^1H -Signale liegen beide Spezies in einem Verhältnis von 3:4 vor. Da DC-Untersuchungen der Komplexlösung kein freies **59** mehr anzeigen und im ^1H -NMR-Spektrum eine starke Linienverbreiterung beobachtet wird, wurde in diesem Fall auf ein dynamisches System geschlossen, bei dem bidentater Komplex **114** und monodentater Komplex **114'** im Gleichgewicht vorliegen.

Im entsprechenden (^1H , ^{13}C)-Spektrum des Palladium-*poly*-(TrMA-*co*-PB2PyMA)-Komplexes **p113a** (Abbildung 6.9 D) sieht man wiederum eine Kombination der beiden Effekte von Polymerisation und Komplexierung: Gegenüber dem Spektrum von *poly*-(PB2PyMA) **p59** (Abbildung 6.9 C) sind die ^{13}C -Verschiebungen von 148 ppm auf 153 ppm tieffeld-verschoben, gegenüber dem monomeren Palladium-Komplex (Abbildung 6.9 B) ändern sich lediglich die ^1H -Verschiebungen.

Dies zeigt eindeutig, dass auch das Copolymer Palladium komplexiert. Auch hier liegen in Lösung vermutlich monodentater und bidentater Komplex im Gleichgewicht vor, da man wiederum Signale von komplexierten und unkomplexierten Pyridyl-Gruppen erkennen kann.

Geht man von einer Propeller-Struktur der Triarylmethyl-Gruppen im Copolymer aus, so müssen für die Entstehung eines bidentaten Komplexes die Stickstoff-Atome beider Pyridyl-Gruppen in den *endo*-Positionen angeordnet sein (Abbildung 6.10 A). Da nach den Betrachtungen aus Kapitel 4.3.2 die Rotationen um die $\text{C}_2\text{-C}_{\text{Ar}}$ -Bindungen der jeweiligen Monomere bei Raumtemperatur uneingeschränkt möglich sein sollten, ist aber nicht zu erwarten, dass die Pyridyl-Gruppen schon während der Polymerisation einheitlich ausgerichtet werden.

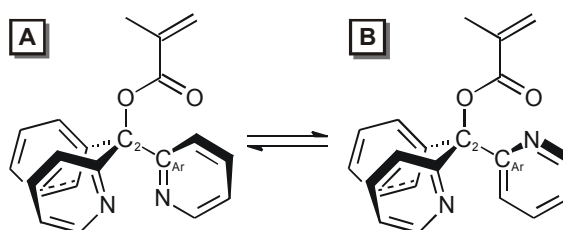


Abbildung 6.10: Mögliche isomere Grenzformeln von PB2PyMA **59**.

Allerdings sollten nach den Betrachtungen aus Kapitel 4.4.3 auch in dem Copolymer **p88₁₁** Rotationen um die $\text{C}_2\text{-C}_{\text{Ar}}$ -Bindungen und somit eine – für die bidentate

Komplexierung notwendige – Umorientierung in eine *endo-endo*-Konformation möglich sein.

Mit *poly*-(TrMA-*co*-PB2PyMA) **p88₁₁** konnten also helikal-chirale Palladium-Komplexe hergestellt werden, die in Lösung ähnlich konformationsstabil sind wie das eingesetzte Copolymer. Es ist davon auszugehen, dass mit **p88₂₁** und dem PDBSMA-derivatisierten Copolymer **p111** entsprechende Komplexe entstehen.

Ob diese Komplexe in der allylischen Substitution katalytisch ähnlich aktiv sind wie die des Homopolymers **p59** und wie sich die höheren Anfangsdrehwerte sowie die konformationsstabileren Helix-Strukturen der Copolymere auf die Enantioselektivitäten auswirken, wird im nächsten Kapitel beschrieben.

6.2.3 Einsatz der Copolymere **p88** und **p111** als Liganden in der Palladium-katalysierten allylischen Substitution

Die mit den Copolymeren **p88** und **p111** *in-situ* gebildeten Palladium-Komplexe wurden als Katalysatoren in der asymmetrischen allylischen Substitution entsprechend Schema 5.12 eingesetzt (Tabelle 6.3).

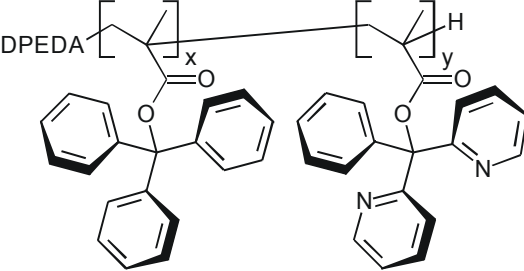
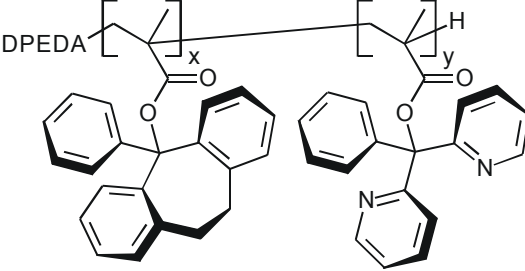
Zu unserer Freude sind die katalytischen Aktivitäten der Copolymer-Komplexe dabei ähnlich hoch wie die des Homopolymers *poly*-(PB2PyMA) **p59**: Mit 10 Mol% Palladium ist der Umsatz bei Raumtemperatur sowohl mit Pd-**p111** als auch mit Pd-**p88₁₁** und Pd-**p88₂₁** nach 4-4.5 Stunden quantitativ (Tabelle 6.3, #1,3,8) – mit **p59** war DPPA **100** bei gleichen Reaktionsbedingungen nach 3 Stunden vollständig umgesetzt (Tabelle 6.1, #3).

Wie aufgrund des höheren Drehwerts und der in Lösung konformationsstabileren Helix der Copolymere erhofft, sind außerdem die Enantioselektivitäten mit **p111** und **p88** deutlich besser als mit **p59**. Bei Verwendung von *poly*-(PDBSMA-*co*-PB2PyMA) **p111** als Ligand konnte (*R*)-konfiguriertes Katalyseprodukt mit etwa 20% *ee*, im Falle von *poly*-(TrMA-*co*-PB2PyMA) **p88₁₁** mit ca. 38% *ee* und mit **p88₂₁** mit 42% *ee* isoliert werden (Tabelle 6.3, #1,3,8).

Die schlechtere Selektivität der Pd-**p111**-Komplexe ist auf die nicht einhändig-helikale Struktur dieses Copolymers zurückzuführen (vgl. Kapitel 6.2.1). Der höhere Enantiomerenüberschuss mit **p88₂₁** gegenüber dem mit **p88₁₁** als Ligand ist hingegen eine Folge der in Lösung stabileren Helix-Struktur des 2:1- gegenüber der des 1:1-Copolymeren.

Erhöht man den Anteil Palladium vom 10 Mol% auf 25 Mol%, erzielt man bei Verwendung von **p111** bzw. **p88₁₁** als Ligand bereits nach nur einer Stunde quantitativen Umsatz (Tabelle 6.3, #2, 4). Durch die um 3 Stunden kürzeren Reaktionszeiten sollten die Auswirkungen von Mutarotation der helikalen Liganden auf die Selektivität der Katalyse geringer sein. Da die helikale Struktur in Lösung von **p111** in Lösung weitgehend konformationsstabil ist (vgl. Abbildung 6.5), führt die kürzere Reaktionszeit hier nicht zu signifikant besseren Enantioselektivitäten (Tabelle 6.3, #1, 2). Mit Pd-**p88₁₁** als Katalysator konnte hingegen der Enantiomerenüberschuss des Substitutionsprodukts durch die Verkürzung der Reaktionsdauer um 6% auf 44% *ee* gesteigert werden (Tabelle 6.3, #3,4).

Tabelle 6.3: Allylische Substitution von Diphenylpropenylacetat **100** mit Dimethylmalonat in CH₂Cl₂ (Schema 5.12) – PB2PyMA-Copolymere **p88** und **p111** als Liganden.

									
		<i>poly</i> -(TrMA-co-PB2PyMA) p88				<i>poly</i> -(PDBSMA-co-PB2PyMA) p111			
# (MH-)	Ligand	Katalysator ^[a]	Mol% Pd	T (°C)	Zeit (h)	Ausb. (%) ^[b]	<i>ee</i> ^[c] (%)	Konf. ^[d]	
1 (266)	p111	<i>in-situ</i>	10	25	4	89.0	19.8	<i>R</i>	
2 (265)	p111	<i>in-situ</i>	25	25	1	88.1	20.5	<i>R</i>	
3 (244)	p88₁₁	<i>in-situ</i>	10	25	4.5	83.3 ^[e]	37.9	<i>R</i>	
4 (243)	p88₁₁	<i>in-situ</i>	25	25	1	83.5 ^[e]	43.9	<i>R</i>	
5 (287)	p88₁₁	<i>in-situ</i>	25	0	16	96.9 ^[e]	55.6	<i>R</i>	
6 (290)	p88₁₁	<i>in-situ</i>	25	0^[f]	16	99^[e]	60.0	<i>R</i>	
7 (360)	p88₁₁	<i>in-situ</i>	25	-10 ^[f]	64	72	55.1	<i>R</i>	
8 (346)	p88₁₂	<i>in-situ</i>	10	25	4	91 ^[e]	41.8	<i>R</i>	
9 (347)	p88₁₂	<i>in-situ</i>	25	0 ^[f]	16	85 ^[e]	55.0	<i>R</i>	

^[a]Der Katalysator wurde *in-situ* durch Rühren von Allylpalladiumchlorid-Dimer und Ligand ([N]/[Pd] = 2.4:1) für etwa 1 h bei 25°C in CH₂Cl₂ hergestellt. ^[b]Ausbeute nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Kieselgel, PE:EE=9:1, v/v). ^[c]Bestimmt durch ¹H-NMR Spektroskopie mit 20 Mol% Eu(hfc)₃ als Shift-Reagenz. ^[d]Durch Vergleich der Verschiebungen mit Eu(hfc)₃ mit den entsprechenden Signalen von enantiomerenreinem (S)-Diphenylpropenylmalonat (s. Abbildung 5.8). ^[e]Laut DC-Kontrolle quantitativ (Kieselgel; EE:PE = 1:5, v/v, R_F (DPPA) = 0.51, R_F (DPPM) = 0.33). ^[f]Der Katalysator wurde hier *in-situ* bei 0°C durch Rühren von Allylpalladiumchlorid-Dimer und Ligand ([N]/[Pd] = 2.4:1) für etwa 3 h in CH₂Cl₂ hergestellt.

Die Selektivität sollte sich durch eine Absenkung der Temperatur weiter verbessern lassen. Denn dadurch sinkt zum einen die Racemisierungsgeschwindigkeit der helikalen Überstruktur, zum anderen sollten beim Angriff des Nukleophils die enantiotopen Seiten (vgl. Schema 5.10) besser differenziert werden können.

Die Reaktionsmischung wurde daher nach der üblichen *in-situ*-Komplexierung bei Raumtemperatur auf 0°C abgekühlt. Anschließend wurden DPPA **100**, Dimethylmalonat, BSA und KOAc zugegeben (Tabelle 6.3, #5). Erfreulicherweise ist die katalytische Aktivität des Pd-**p88₁₁**-Komplexes so hoch, dass auch bei 0°C der Umsatz (laut DC-Kontrolle) nach 16 Stunden quantitativ war. Darüber hinaus war der Enantiomerenüberschuss mit fast 56% *ee* deutlich höher als bei der Katalyse bei Raumtemperatur.

Die Enantioselektivität konnte noch etwas verbessert werden, indem auch die *in-situ*-Komplexierung bei 0°C durchgeführt wurde (Tabelle 6.3, #6). Der mit 60% *ee* um 4% höhere Enantiomerenüberschuss wird durch einen größeren Überschuss an einhändiger Helix des polymeren Palladium-Komplexes **p113b** aufgrund der langsameren Racemisierung während der Komplexierung 0°C erklärt (vgl. Schema 6.8).

Führt man die Komplexierung bei 0°C und die Katalysereaktion bei –10°C durch, ist der Umsatz trotz langer Reaktionszeiten hingegen nicht mehr quantitativ (Tabelle 6.3, #7). Außerdem führt die Racemisierung der Copolymer-Helix während der deutlich längeren Reaktionszeit dazu, dass der Enantiomerenüberschuss des isolierten DPPM **101** mit 55% *ee* wieder niedriger ist als der des bei 0°C hergestellten Katalyseprodukts (60% *ee*, Tabelle 6.3, #6).

Auch die Verwendung des im Vergleich zu **p88₁₁** etwas konformationsstabileren **p88₂₁** als Palladium-Liganden führt – im Gegensatz zu der Reaktion bei 25°C – bei Durchführung von *in-situ*-Komplexierung und Katalysereaktion bei 0°C nicht zu einer weiteren Verbesserung der Selektivität (Tabelle 6.3, #8). Der im Vergleich zur Katalyse mit **p88₁₁** sogar etwas niedrigere Enantiomerenüberschuss von 55% *ee* könnte evtl. mit dem niedrigeren Anfangsdrehwert von **p88₂₁** zusammenhängen (s. Tabelle 6.2).

6.2.4 Schlussfolgerungen

Durch eine rationale Herangehensweise – bidentate Komplexierung zur Steigerung der katalytischen Aktivität und Verbesserung der konformativen Stabilität der Helix, um die

Selektivität zu erhöhen – konnte das Katalysesystem unter Verwendung von *poly*-(TrMA-*co*-PB2PyMA) **p88** als Palladium-Liganden deutlich optimiert werden.

Der höchste Enantiomerenüberschuss, der zuvor mit helikal-chiralen Liganden ohne weitere Chiralitätselemente erreicht werden konnte, lag – mit *poly*-(3PyDBSMA) als Palladium-Ligand – bei 39% (Tabelle 5.8, #11). Dieser selbst erzielte Wert wurde bei Verwendung von *poly*-(TrMA-*co*-PB2PyMA) **p88₁₁** klar übertroffen: Das Katalyseprodukt entstand hier mit bis zu 60% *ee* (Tabelle 6.3, #6).

Bei der Optimierung des Katalysators werden zahlreiche Vorteile des von uns verfolgten Ansatzes zur Verwendung von polymeren, helikal-chiralen Liganden deutlich:

Leichte Synthese von neuen, achiralen Monomeren (hier insbesondere PB2PyMA **59**) und anschließender Aufbau der helikal-chiralen Überstruktur in einem einzigen asymmetrischen Polymerisationsschritt.

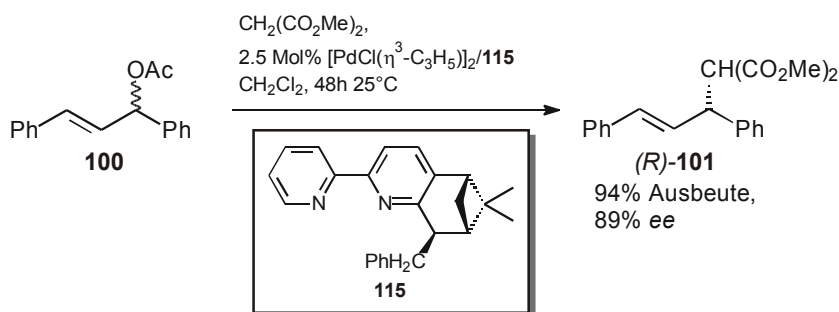
Ausnutzen von polymerspezifischen Eigenschaften: in den Copolymeren können die Komplexierungseigenschaften (durch PB2PyMA **59**) und die Helix-Stabilität (durch TrMA **41** bzw. PDBSMA **54**) in gewissen Grenzen unabhängig voneinander optimiert werden. Außerdem können die Reaktivität und die Selektivität der Polymerisationsreaktion von PB2PyMA **59** mit Hilfe der Comonomere **41** bzw. **54** gesteigert werden (vgl. Schema 6.2 und Tabelle 6.2).

Verstärkung der Chiralität („chiral amplification“): Für die Polymerisation von *poly*-(TrMA-*co*-PB2PyMA) **p88₁₁** werden 0.12 Äquivalente des chiralen Diamins PMP **66** (bezogen auf PB2PyMA **59**) benötigt (Tabelle 6.2). Bei einer Katalysereaktion mit 25 Mol% Palladium und einem Ligand-Palladium-Verhältnis von 1.2:1 setzt man somit nur $0.12 \cdot 1.2 \cdot 25 \text{ Mol\%} = 3.6 \text{ Mol\%}$ (+)-PMP (+)-**66** als chiralem Input ein. Statt mit 10% *ee* mit (+)-**66** (Tabelle 5.6, #4) wird das Katalyseprodukt dabei mit einem Enantiomerenüberschuss von bis zu 60% (Tabelle 6.3, #6) gebildet. Durch Rückgewinnung von PMP nach der Polymerisation bzw. des polymeren Komplexes nach der Katalyse sollte der Anteil an chiralem Input noch weiter gesenkt werden können.

Damit konnten katalytische Aktivität und Enantioselektivität bereits erheblich verbessert werden. Trotzdem bleibt noch viel Raum für weitere Optimierungen.

7 Bipyridin-derivatisierte Polymethacrylate

Ein bekannt guter Ligand zur Komplexierung von unterschiedlichen Übergangsmetallen ist 2,2'-Bipyridin. Beispielsweise wurden mit dem Palladium-Komplex des Pinocarvon-derivatisierten Bipyridins **115** als Katalysator für die allylische Substitutionsreaktion hohe Selektivitäten bei großen ‚turn-over-numbers‘ (TON) erreicht: Mit 5 Mol% Palladium entsteht (*R*)-konfiguriertes Diphenylpropenylmalonat **101** in 94% Ausbeute und mit einem Enantiomerenüberschuss von 89% (Schema 7.1).^[123]



Schema 7.1: Asymmetrische allylische Substitution mit dem chiralen Bipyridin-Liganden **115** nach Chelucci.^[123]

Chirale 2,2'-Bipyridine wurden außerdem erfolgreich in vielen anderen asymmetrischen Übergangsmetallkatalysen eingesetzt,^[124-126] etwa in Kupfer-katalysierten Cyclopropanierungen,^[127, 128] Kupfer-katalysierten allylischen Oxidationen,^[129] Zink-katalysierten Alkylierungen^[130] und Rhodium-katalysierten Hydrosilylierungen.^[131]

Bipyridin-derivatisierte, helikal-chirale Polymethacrylate erscheinen somit als eine vielversprechende Alternative zu den bisher untersuchten Systemen.

Es wurde daher versucht, folgende von den 3-Pyridyl-derivatisierten **p53** bzw. **p56** (s. Abbildung 4.1) abgeleiteten Bipyridin-Analoga herzustellen:

- Poly-(5-(2,2'-bipyridinyl)-diphenyl-methyl-methacrylat) (*poly*-(5BiPyDMA) **p116a**) und
- Poly-(5-(2,2'-bipyridinyl)-dibenzosuberyl-methacrylat) (*poly*-(5BiPyDBSMA) **p116b**) (Abbildung 7.1).

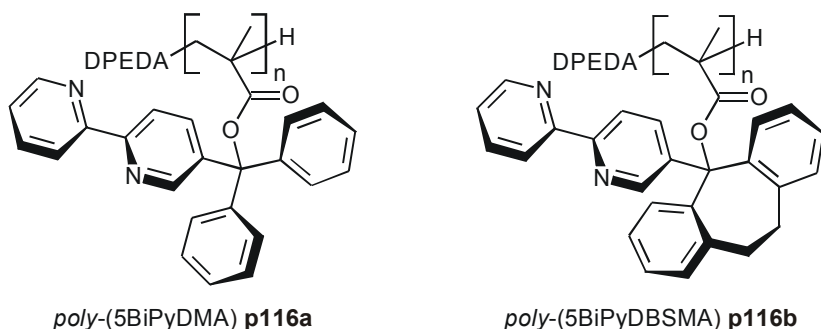
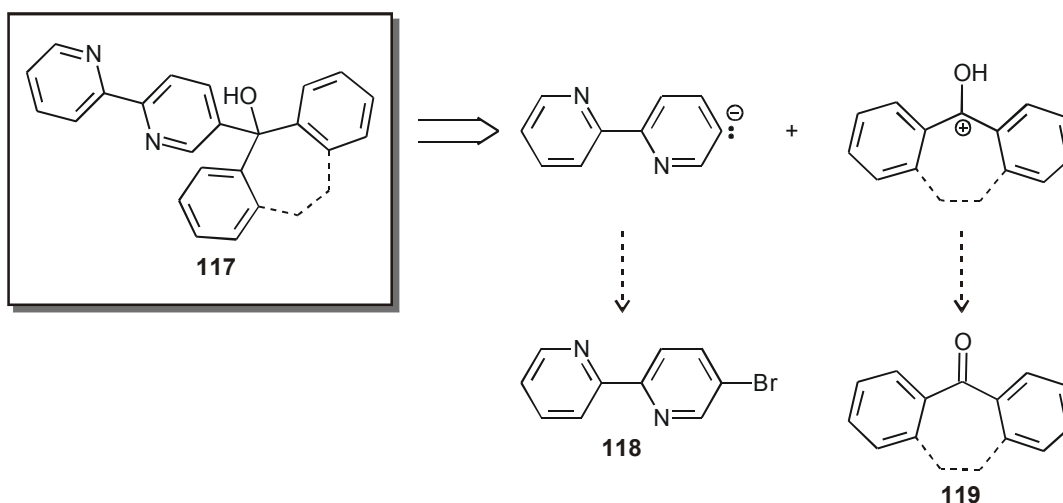


Abbildung 7.1: Beispiele für mögliche Bipyridin-derivatisierte Polymethacrylate: *poly*-(5BiPyDMA) **p116a** und *poly*-(5BiPyDBSMA) **p116b**.

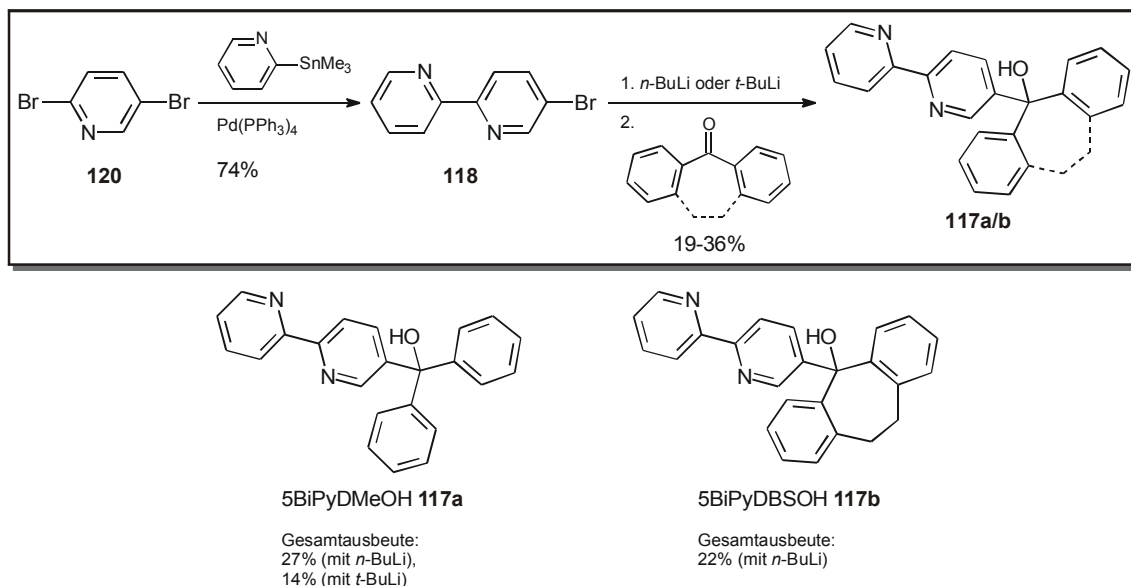
7.1 Synthese der Monomere und Polymerisation

Das Schlüsselintermediat zur Herstellung der entsprechenden Monomere **116a/b** ist der Triarylmethyl-Alkohol **117**. Nach der in dieser Arbeit üblichen Zerlegung kann **117** aus 5-Brom-2,2'-Bipyridin **118** und dem entsprechenden Diarylmethylketon **119** aufgebaut werden (Schema 7.2).



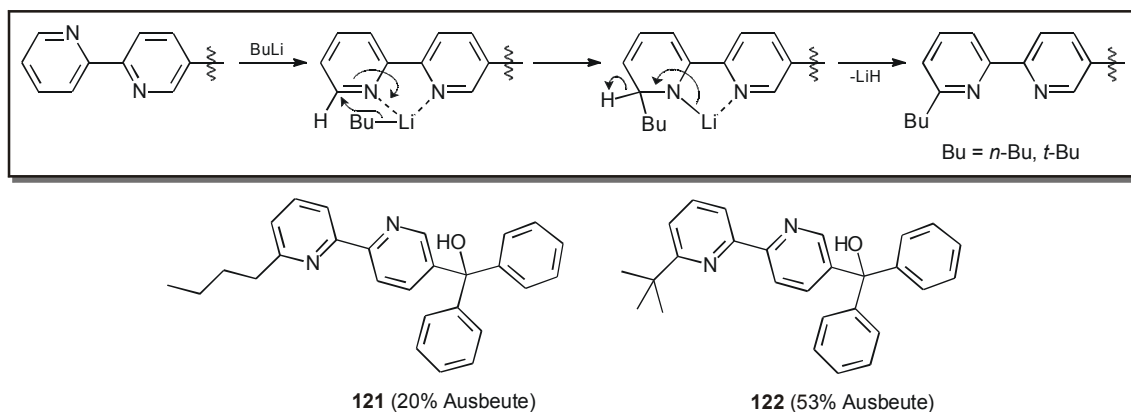
Schema 7.2: Mögliche Retrosynthese des Bipyridin-derivatisierten Triarylcannabinols **117**.

118 wurde nach Literaturvorschrift^[132] durch eine regioselektive Stille-Kupplung von 2,5-Dibrompyridin **120** und 2-Trimethylstannylpyridin in 74% Ausbeute hergestellt (Schema 7.3). Das bromierte Bipyridin **118** konnte nach einem Brom-Lithium-Austausch mit *n*- oder *t*-BuLi und Zugabe des entsprechenden Ketons zu den gewünschten Alkoholen **117a** bzw. **117b** umgesetzt werden, wobei die Ausbeuten der zweiten Stufe mit 19-36% aber nur moderat waren.



Schema 7.3: Darstellung der Triarylmethyl-Alkohole **117a/b** über 5-Brom-2,2'-bipyridin **118**.

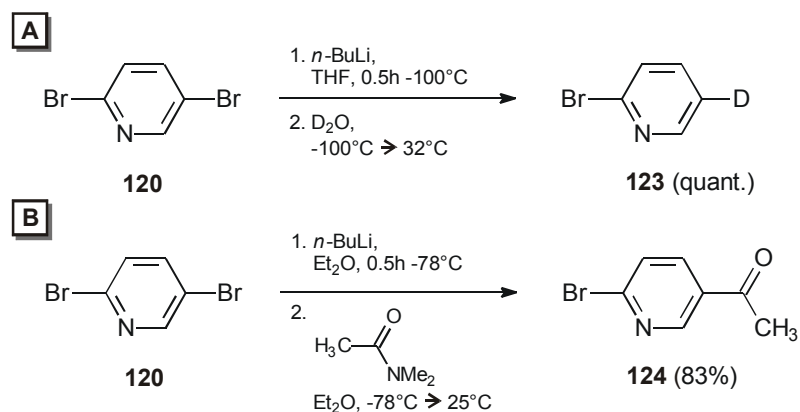
Der wichtigste Grund für die schlechten Ausbeuten auf der letzten Stufe ist die Konkurrenz von gewünschtem Brom-Lithium-Austausch und einem – durch Komplexierung von Lithium durch das Bipyridin begünstigten – nukleophilen Angriff des Butyl-Anions (Schema 7.4). So konnten bei der Reaktion von **118** mit n - oder t -BuLi und Benzophenon neben dem gewünschten Alkohol **117a** die alkylierten Carbinole **121** und **122** in 20% bzw. 53% Ausbeuten isoliert werden.



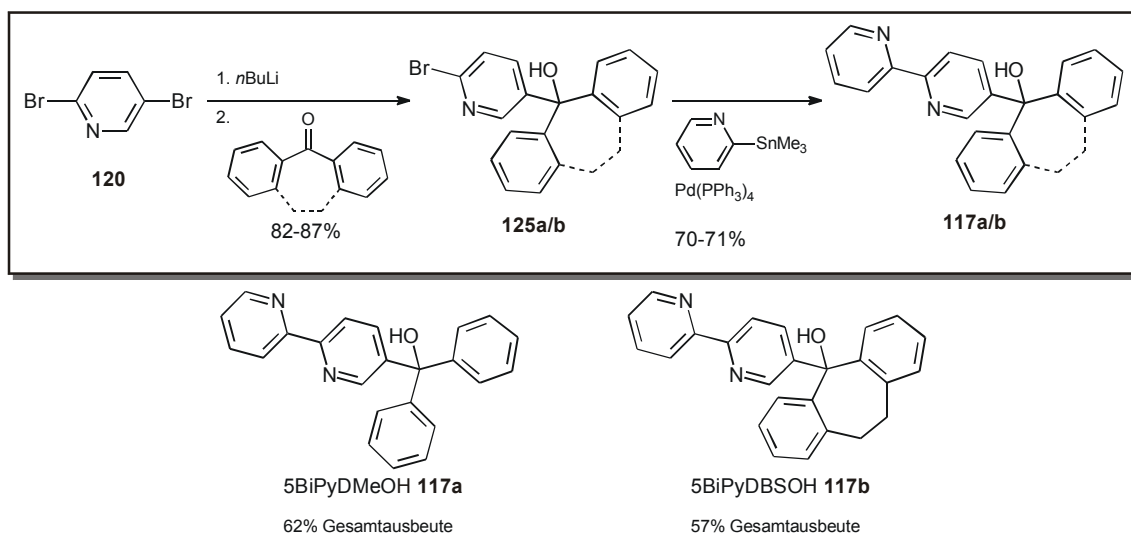
Schema 7.4: Nukleophile Substitution am Bipyridin durch BuLi .

Aufgrund der Probleme bei der Umsetzung des bromierten Bipyridins **118** wurde deshalb nach Möglichkeiten gesucht, die Kupplung zum Bipyridin erst nach der nukleophilen Addition durchzuführen.

Für diese Reaktionssequenz ist es notwendig, ein 2,5-difunktionalisiertes Pyridin regioselektiv in der 5-Position zu metallieren. Arbeiten von Parham et al. zeigen, dass dies durch einen Brom-Lithium-Austausch an 2,5-Dibrompyridin **120** bei -100°C in THF realisierbar ist (Schema 7.5 A).^[133] Bolm et al. nutzten die Möglichkeit der regioselektiven Lithiierung von **120** beispielsweise zur Herstellung des Brompyridin-derivatisierten Ketons **124** (Schema 7.5 B).^[134] Im Vergleich zu Parham erhielten sie jedoch mit Et_2O als Lösungsmittel höhere Selektivitäten als mit THF.



Schema 7.5: Regioselektiver Brom-Lithium-Austausch von 2,5-Dibrompyridin **120** nach Arbeiten von (A) Parham et al. und (B) Bolm et al.^[133, 134]

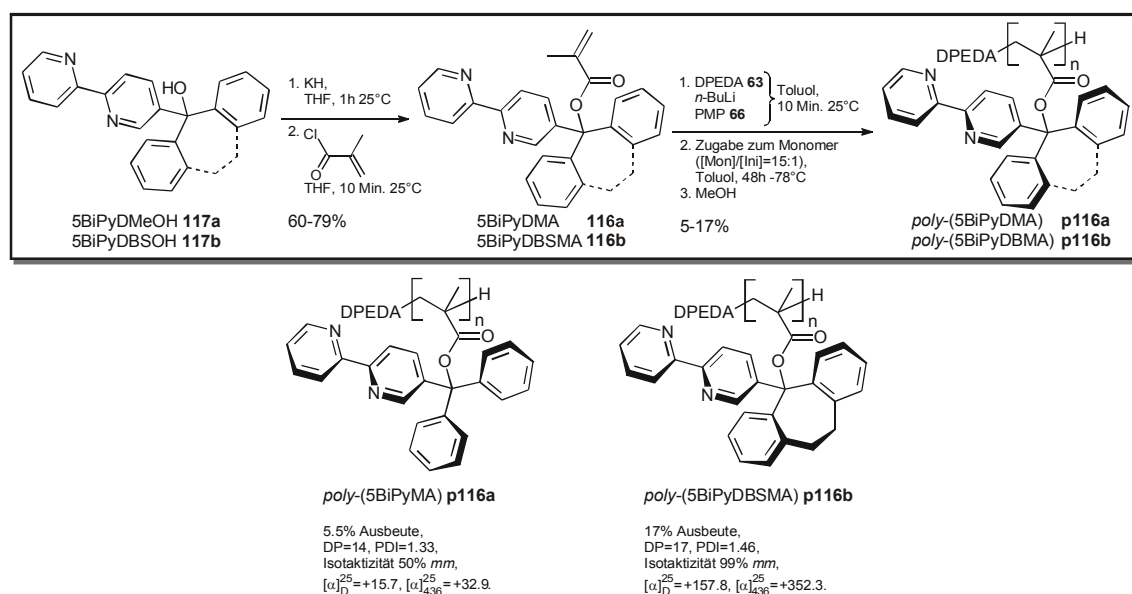


Schema 7.6: Darstellung der Triarylcarbinole **117a/b** über die bromierten Carbinole **125a/b**.

Entsprechend dem Protokoll von Bolm et al. konnten aus 2,5-Brompyridin und dem entsprechenden Diarylketon auch die beiden bromierten Triarylcarbinole **125a/b** in 82-87% Ausbeute hergestellt werden (Schema 7.6). Aus diesen Alkoholen erhält man

dann durch eine Stille-Kupplung die gewünschten Bipyridin-derivatisierten Verbindungen **117a/b** in 70-71% Ausbeute. Dabei ist es aufgrund der milden Reaktionsbedingungen bei der Kupplungsreaktion nicht notwendig, die Hydroxyl-Gruppe zu schützen. Die Gesamtausbeuten zur Herstellung von 5BiPyDMeOH **117a** und 5BiPyDBSOH **117b** (62% bzw. 57%) konnten somit gegenüber dem ersten Reaktionsweg (27% bzw. 22%) mehr als verdoppelt werden.

Die Alkohole wurden anschließend in der üblichen Weise acyliert und anionisch polymerisiert (Schema 7.7).



Schema 7.7: Acylierung und gangselektive anionische Polymerisation von **117a/b**.

poly-(5BiPyDMA) **p116a** konnte dabei in mehreren Polymerisationsreaktionen nur mit maximal 5.5% Ausbeute (BHU-unlöslicher Anteil) isoliert werden. Da es außerdem nur zu 50% isotaktisch ist und einen sehr geringen Drehwert hat ($[\alpha]_D^{25} = +15.7$), wurde es nicht weiter untersucht. Nach den Erfahrungen bei der Polymerisation von PB2PyMA **59** (s. Kapitel 6.1.1 und 6.2.1) wurde stattdessen versucht, ein statistisches Copolymer von 5BiPyDMA **116a** und TrMA **41** herzustellen (Kapitel 9.7.13). Dabei konnten jedoch ebenfalls nur 5.2% BHU-unlöslicher Anteil isoliert werden, der nicht weiter charakterisiert wurde. Eine Copolymerisation mit TrMA **41** bringt also hier – im Gegensatz zu der Polymerisation von PB2PyMA **59** (vgl. Kapitel 6.1.1 und 6.2.1) – keine Vorteile.

Im Vergleich zu **p116a** konnte *poly*-(5BiPyDBSMA) **p116b** mit einer etwas besseren Ausbeute von 17% isoliert werden (Schema 7.7). Es ist rein isotaktisch, hat aber einen relativ geringen Drehwert ($[\alpha]_D^{25} = +158$). Entsprechend der niedrigen optischen Aktivität sind auch die chiroptischen Aktivitäten von **p116b** nur gering (Abbildung 7.2). Es ist daher anzunehmen, dass die Konformation des Bipyridin-derivatisierten Polymers **p116b** nicht einhändig-helikally ist.

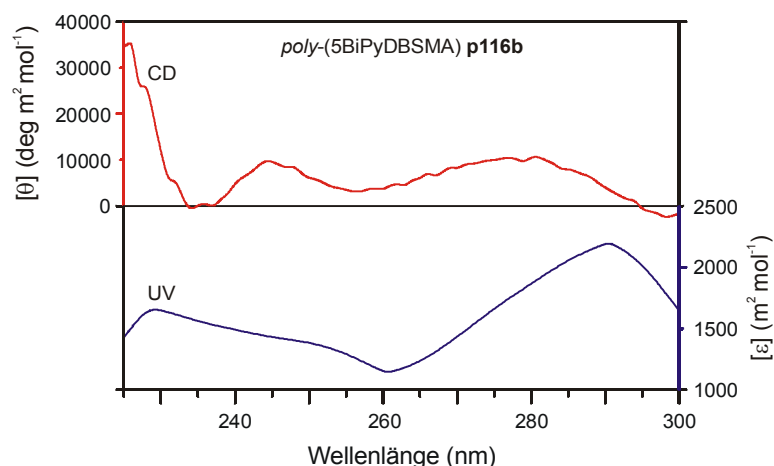


Abbildung 7.2: UV- und CD-Spektrum von *poly*-(5BiPyDBSMA) **p116b** (CH_2Cl_2 , 25°C ; $c = 71.7 \text{ nmol/mL}$, bezogen auf die Monomer-Einheiten).

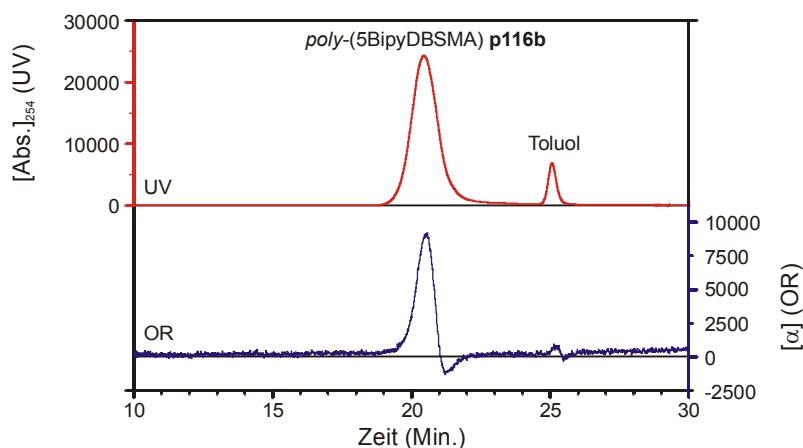


Abbildung 7.3: GPC-Chromatogramm von *poly*-(5BiPyDBSMA) **p116b** mit UV- und OR-Detektor.

Eine Auftrennung des Polymers nach seiner Kettenlänge durch GPC-Chromatographie mit kombiniertem UV- und OR-Detektor (Abbildung 7.3) bestätigt diese Annahme. Im UV-Diagramm erkennt man zwar nur einen Peak, im OR-Diagramm sieht man jedoch, dass es eine Fraktion kürzerkettiger Polymere mit einem Überschuss an linksdrehenden Helices gibt. Demzufolge ist der Anteil an rechts- und linksdrehenden Helices von *poly*-

(5BiPyDBSMA) **p116b** abhängig vom Molekulargewicht und das Polymer somit nicht einhändig-helikale.

Die schlechte Gangselektivität der Polymerisationsreaktion von 5BiPyDBSMA **116b** ist vermutlich – ebenso wie die niedrige Reaktivität – eine Folge der Verdrängung von PMP **66** durch das Bipyridin-derivatisierte Monomer **116b**. Denn dadurch entsteht in räumlicher Nähe zum Reaktionszentrum ein voluminöser Lithium-Komplex mit achiralem Liganden. Dieser erschwert zum einen den Angriff von weiteren Monomeren und zum anderen kann die Selektivität der Polymerisation nicht mehr durch PMP **66** kontrolliert werden.

Aufgrund der relativ niedrigen mittleren Kettenlänge von 17 ist die helikale Struktur in Lösung nicht konformationsstabil, der Drehwert geht innerhalb von 50 Stunden bei 25°C in CH₂Cl₂ auf 33% des Ursprungswerts zurück ($[\alpha]_D^{25} = +158$, $[\alpha]_{50}^{25} = +48$, Abbildung 7.4). Dennoch ist auch nach 50 Stunden noch ein Überschuss an rechtsdrehender Helix vorhanden. Diese Tatsache lässt vermuten, dass die helikale Struktur von längerem **p116b** in Lösung stabil sein sollte.

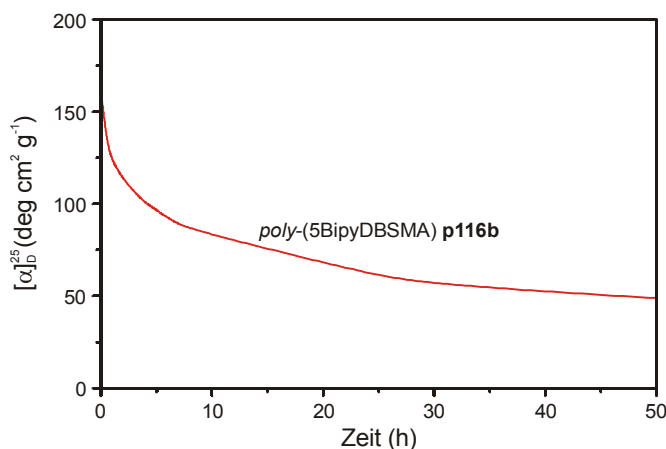
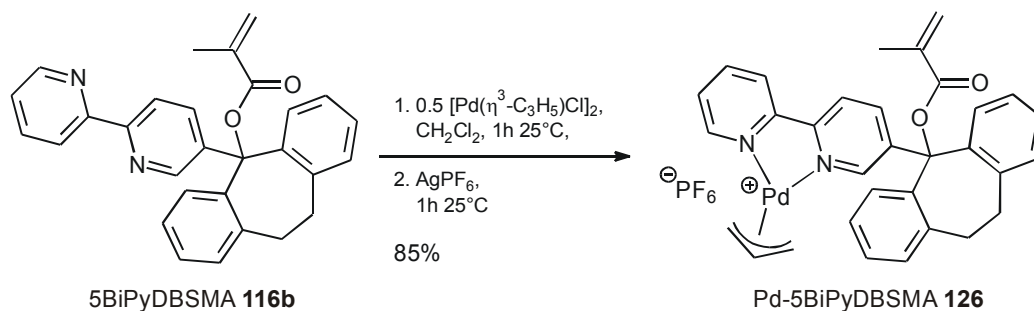


Abbildung 7.4: Drehwert-Zeit-Diagramm von *poly*-(5BiPyDBSMA) **p116b** ($c=1$ in CHCl₃/F₃CCH₂OH/CHCl₃, $v/v=9:1$).

7.2 Untersuchungen zur Komplexierung von Palladium

Durch Rühren einer Lösung von Allylpalladiumchlorid und monomerem 5BiPyDBSMA **116b** in CH₂Cl₂ für eine Stunde bei 25°C, anschließendem Austausch des Gegenions (Cl⁻ gegen PF₆⁻) und Umkristallisieren konnte der monomere Palladium-Komplex **126** in 85% Ausbeute isoliert werden (Schema 7.8).



Schema 7.8: Komplexierung von Allylpalladiumchlorid mit 5BiPyDBSMA **116b**.

Durch Umkristallisieren aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ wurden von **126** Kristalle erhalten, die einer Kristallstrukturanalyse unterzogen werden konnten (s. Abbildung 7.5).

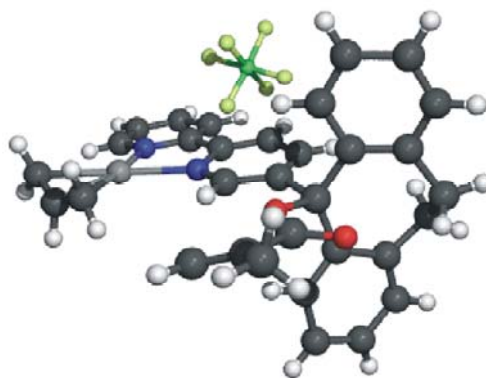


Abbildung 7.5: Kristallstruktur des Komplexes **126**.

Obwohl aufgrund des sehr hohen R-Werts von fast 20% (!) die Präzision der Strukturparameter gering ist, ist diese Struktur ein Konstitutionsbeweis. Es handelt sich um einen bidentaten Komplex, bei dem die Stickstoff-Atome beider Pyridyl-Ringe koordinativ an Palladium gebunden sind.

Die Konstitution dieses Komplexes in Lösung wurde mit Hilfe von 2-dimensionaler NMR-Spektroskopie untersucht (Abbildung 7.6). Ein Vergleich des (^1H , ^{13}C)-HSQC-Spektrums von **126** mit dem des unkomplexierten Methacrylats **116b** (Abbildung 7.6 A1/A2) zeigt wieder den Tieffeld-Shift der ^{13}C -Verschiebungen der beiden die Stickstoff-Atome flankierenden CH-Gruppen 1 und 2, der auch bei den anderen Komplexierungen beobachtet wurde. Da im Komplex keine Signale der unkomplexierten Pyridyl-Gruppen mehr zu erkennen sind, muss der gebildete Komplex bidentat und in Lösung konstitutionsstabil sein.

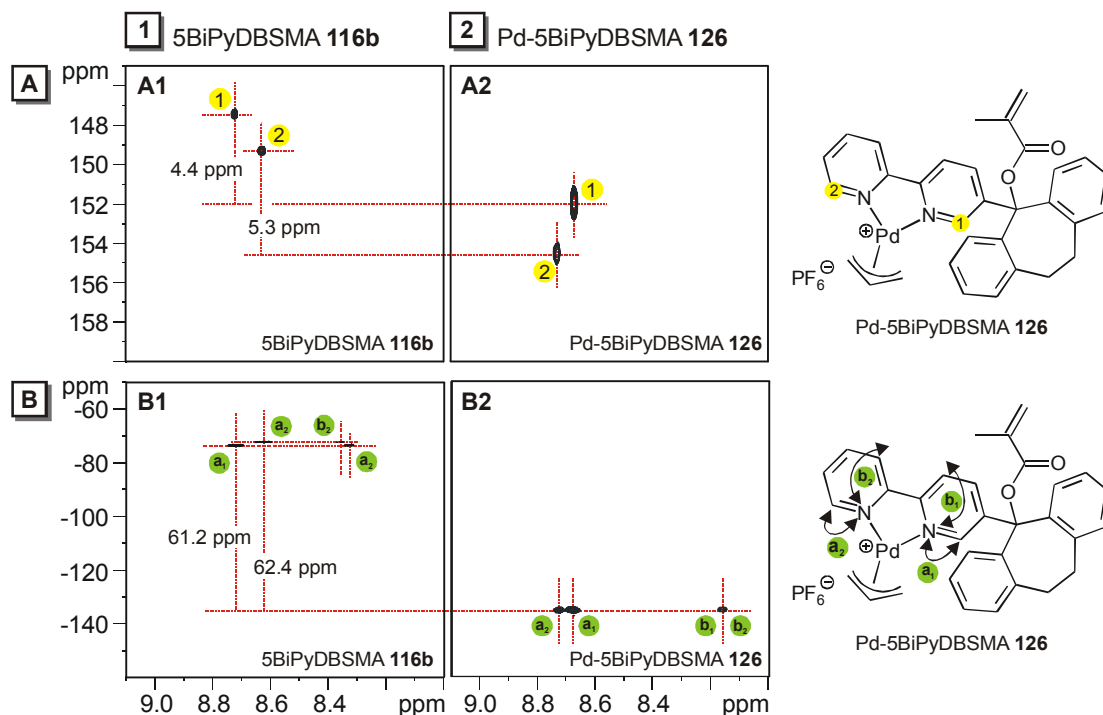


Abbildung 7.6: (A) Tieffeld-Ausschnitte der (^1H , ^{13}C)-HSQC-Spektren und (B) der (^1H , ^{15}N)-HMBC-Spektren von (1) 5BiPyDBSMA **116b** und (2) dem entsprechenden Palladium-Komplex **126** (500MHz, 300K, CD_2Cl_2).

Die Ausschnitte der (^1H , ^{15}N)-HMBC-Spektren von **116b** und **126** (Abbildung 7.6 B1/B2) zeigen jeweils die Kreuzsignale aus den $^2J_{\text{N,H}}$ -Kopplungen a_1 und a_2 sowie aus den $^3J_{\text{N,H}}$ -Kopplungen b_1 und b_2 . Man erkennt, dass die ^{15}N -Signale von Pd-5BiPyDBSMA **126** gegenüber denen von 5BiPyDBSMA **116b** um 61.2 ppm bzw. 62.4 ppm tieffeld-verschoben sind. Weiterhin sieht man im Spektrum von **126** keine Kreuzpeaks von unkomplexierten Pyridyl-Gruppen. Dies bestätigt die obige Aussage, dass im Komplex **126** (auch in Lösung) beide Stickstoff-Atome koordinativ an Palladium gebunden sind. Außerdem fallen jetzt beide Stickstoff-Verschiebungen zusammen, was als Hinweis auf eine Zunahme der lokalen Symmetrie im Bipyridin-Teil gedeutet wird.

Für die allylische Substitution werden als Katalysatoren üblicherweise die Palladium-Komplexe mit Chlorid als Gegenion eingesetzt. Daher wurde der Komplex $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(5\text{BiPyDBSMA})\text{Cl}]$ **127** analog zu **126** – nur ohne Austausch des Anions (vgl. Schema 7.8) – hergestellt und das Rohprodukt NMR-spektroskopisch untersucht.

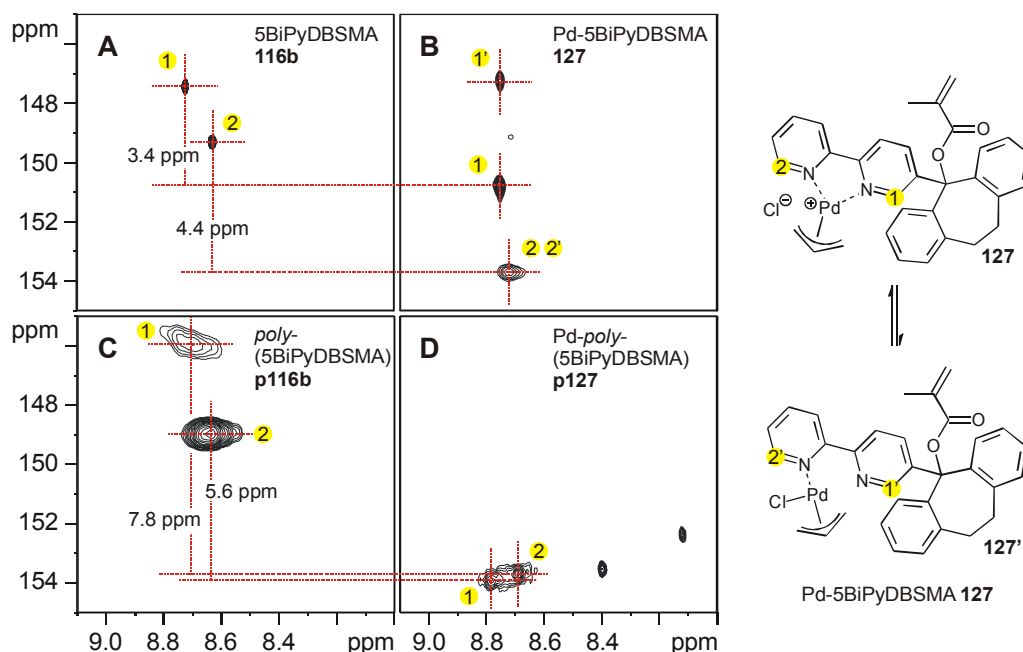


Abbildung 7.7: Tieffeld-Ausschnitte der (^1H , ^{13}C)-HSQC-Spektren von (A) 5BiPyDBSMA **116b** und (B) dem entsprechenden Palladium-Komplex **127** sowie von (C) *poly*-(5BiPyDBSMA) **p116b** und dem entsprechenden Komplex **p127** (500MHz, 300K CD_2Cl_2).

Ein Vergleich der (^1H , ^{13}C)-HSQC-Spektren von 5BiPyDBSMA **116b** und dem entsprechenden Allylpalladiumchlorid-Komplex **127** (Abbildung 7.7 A/B) zeigt, dass die Komplexierung von **116b** – ähnlich wie mit PF_6^- als Gegenion – von einem Tieffeld-Shift der ^{13}C -Verschiebungen der Atome 1-C und 2-C begleitet wird.

Im Gegensatz zum Korrelationsspektrum von **126** (Abbildung 7.6 A2) treten aber bei **127** Signale sowohl von „unkomplexierten“ als auch von „komplexierten“ Pyridyl-Gruppen auf. Da DC-Untersuchungen kein freies **116b** mehr anzeigen, muss hier (ähnlich wie bei den Palladium-PB2PyMA **114**, vgl. Abbildung 6.9) davon ausgegangen werden, dass der bidentate Komplex **127** in Lösung konstitutionell nicht stabil ist. Breite Linien im ^1H -NMR-Spektrum des monomeren Komplexes lassen auch hier auf ein dynamisches System schließen, bei dem bidentater Komplex **127** und monodentater Komplex **127'** im Gleichgewicht vorliegen.

Die Komplexierungseigenschaften des *Bipyridin-derivatisierten Polymers* **p116b** wurden ebenfalls mit Hilfe 2-dimensionaler NMR-Spektroskopie untersucht. Dazu wurden zunächst 38.0 mg *poly*-(5BiPyDBSMA) **p116b** in absolutiertem CD_2Cl_2 gelöst und ein (^1H , ^{13}C)-HSQC-Spektrum aufgenommen (Abbildung 7.7 C). Im Vergleich zu dem Korrelationsspektrum des Monomers **116b** (Abbildung 7.7 A) erkennt man keine

wesentlichen Änderungen der ^1H -Verschiebungen. Die Polymerisation bewirkt lediglich einen leichten Hochfeld-Shift der ^{13}C -Verschiebung von 1-C.

Die CD_2Cl_2 -Polymerlösung wurde dann in ein mit Argon geflutetes Schraubdeckelgläschen mit 14.4 mg Allylpalladiumchlorid-Dimer ($[\text{N}]/[\text{Pd}]=2:1$) gegeben. Nachdem sich der polymere Komplex **p127** vollständig gelöst hatte (nach ca. 45 Min.), wurde er ebenfalls NMR-spektroskopisch untersucht. Im (^1H , ^{13}C)-HSQC-Spektrum von **p127** (Abbildung 7.7 D) sieht man im Vergleich zum unkomplexierten *poly*-(5BiPyDBSMA) **p116b**, dass die ^{13}C -Signale – analog zum monomeren System – tieffeld-verschoben sind (um 5.5-7.6 ppm). Dies zeigt eindeutig die erfolgreiche Komplexierung von Allylpalladiumchlorid durch *poly*-(5BiPyDBSMA) **p116b**. Außerdem sind im Spektrum des Polymer-Komplexes **p127** keine Signale der CH-Gruppen von unkomplexierten Pyridyl-Gruppen zu erkennen. Im Gegensatz zum monomeren System ist der bidentate polymere Palladium-Komplex also in Lösung konstitutionell stabil.

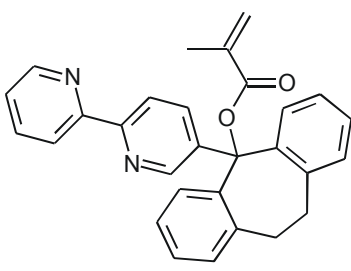
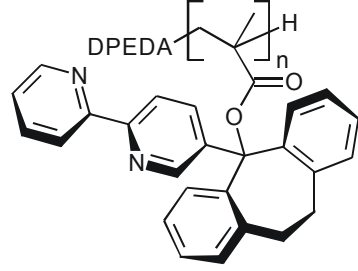
Wie hoch katalytische Aktivität und Enantioselektivität dieser Bipyridin-Palladium-Komplexe sind, wird im nächsten Kapitel beschrieben.

7.3 Einsatz als Liganden in der Palladium-katalysierten allylischen Substitution

Die katalytische Aktivität der *in-situ* gebildeten monomeren Palladium-5BiPyDBSMA-Komplexe ist sehr hoch (Tabelle 7.1 #1-6). Mit 10 Mol% Palladium ist der Umsatz bei Raumtemperatur schon nach ca. 20 Min. quantitativ (Tabelle 7.1 #1). Man kann die Katalysatormenge bei Raumtemperatur bis auf 1 Mol% Palladium reduzieren und erhält – im Gegensatz zu PB2PyMA **59** als Ligand (s. Tabelle 6.1) – das Substitutionsprodukt **101** immer noch in sehr hohen Ausbeuten von über 90% (Tabelle 7.1 #4).

Mit 10 Mol% Palladium wird Diphenylpropenylacetat **100** auch bei 0°C und bei -20°C noch vollständig alkyliert (Tabelle 7.1 #5,6). Mit Reaktionszeiten von 2 Stunden bzw. 20 Stunden ist die Reaktivität des Katalysesystems damit sogar noch etwas besser als bei Verwendung der von M. Schultz synthetisierten Palladium-**p11**-Komplexe (s. Abbildung 1.4). Denn mit Pd-**p11** wurden 25 Mol% Palladium benötigt, um nach 2 Stunden bei 0°C bzw. nach 12 Stunden bei -20°C quantitative Umsätze zu erhalten.^[16]

Tabelle 7.1: Allylische Substitution von Diphenylpropenylacetat **100** mit Dimethylmalonat in CH₂Cl₂ (Schema 5.12) – 5BiPyDBSMA **116b** und *poly*-(5BiPyDBSMA) **p116b** als Liganden.

								
		5BiPyDBSMA 116b		<i>poly</i> -(5BiPyDBSMA) p116b				
# (MH-)	Ligand	Katalysator ^[a]	Mol% Pd	T (°C)	Zeit (h)	Ausb. (%) ^[b]	ee ^[c] (%)	Konf. ^[d]
1 (279)	116b	<i>in-situ</i>	10	25	0.3	90.9	0	-
2 (281)	116b	<i>in-situ</i>	5	25	1	94.4	0	-
3 (282)	116b	<i>in-situ</i>	2	25	4	>99	0	-
4 (285)	116b	<i>in-situ</i>	1	25	20	90.9	0	-
5 (284)	116b	<i>in-situ</i>	10	0	2	97.4	0	-
6 (283)	116b	<i>in-situ</i>	10	-20	20	>99	0	-
7 (280)	p116b	<i>in-situ</i>	10	25	0.5	>99	1.0	<i>R</i>
8 (286)	p116b	<i>in-situ</i>	10	0	4	84.6	2.6	<i>R</i>

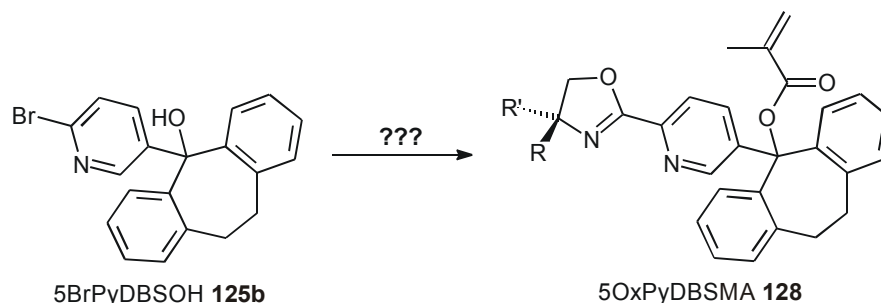
^[a]Der Katalysator wurde *in-situ* durch Rühren von Allylpalladiumchlorid-Dimer und Ligand ([N]/[Pd] = 2.4:1) für etwa 1 h bei 25°C in CH₂Cl₂ hergestellt. ^[b]Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Kieselgel, PE:EE=9:1, v/v); laut DC-Kontrolle waren alle Umsätze quantitativ (Kieselgel; EE:PE = 1:5, v/v, R_F(DPPA) = 0.51, R_F(DPPM) = 0.33). ^[c]Bestimmt durch ¹H-NMR Spektroskopie mit 20 Mol% Eu(hfc)₃ als Shift-Reagenz. ^[d]Durch Vergleich der Verschiebungen mit Eu(hfc)₃ mit den entsprechenden Signalen von enantiomerenreinem (S)-Diphenylpropenylmalonat (s. Abbildung 5.8).

Die *in-situ* hergestellten *polymeren* Palladium-Komplexe von **p116b** sind katalytisch ähnlich aktiv wie die monomeren Systeme (Tabelle 7.1 #7/4 bzw. #8/5). Wie aufgrund der nicht einhändig-helikalen Struktur (s. Kapitel 7.1) nicht anders zu erwarten, sind die Enantioselektivitäten aber nur gering. Die Enantiomerenüberschüsse von 1-3% sind sogar noch kleiner als die der mit *poly*-(PB2PyMA) **p59** als Ligand hergestellten Katalyseprodukte (s. Tabelle 6.1). Dies deutet darauf hin, dass neben dem Einfluss der nicht einheitlichen Helix-Struktur bei **p116b**, auch der im Vergleich zu **p59** größere Abstand der katalytisch aktiven Zentren zur helikalen Überstruktur ein Grund für die niedrigen Enantioselektivitäten sein könnte.

7.4 Untersuchungen zur Synthese weiterer Derivate

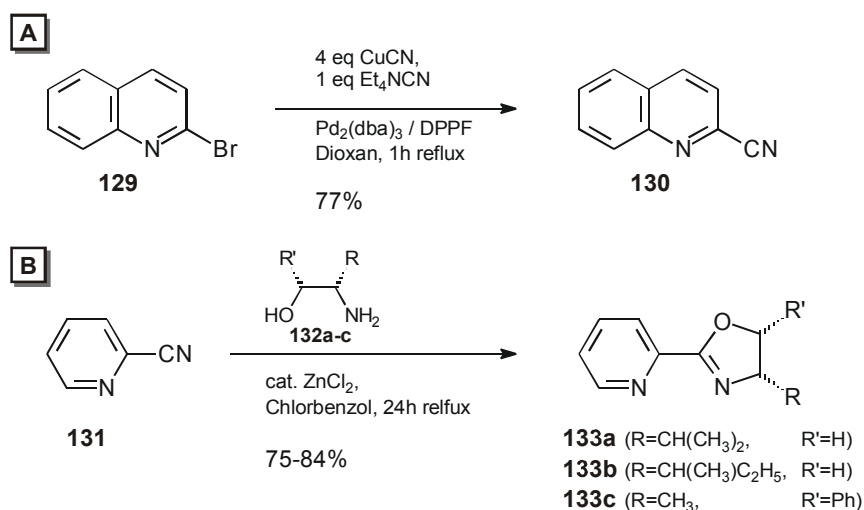
Parallel zu den Untersuchungen mit Bipyridin-derivatisierten (Poly-)Methacrylaten wurde versucht, mögliche Synthesewege zur Herstellung von Methacrylaten wie **128** mit einer Oxazolinyipyridin-Gruppe zu finden.

Chirale Oxazolinylpyridine wurden – ähnlich wie Bipyridine – erfolgreich als Liganden in verschiedenen asymmetrischen Übergangsmetallkatalysen eingesetzt, wie etwa in Palladium-katalysierten allylischen Substitutionen,^[135, 136] in Ruthenium-katalysierten Diels-Alder-Reaktionen^[137] oder in Rhodium-katalysierten Hydrosilylierungen.^[138-140]



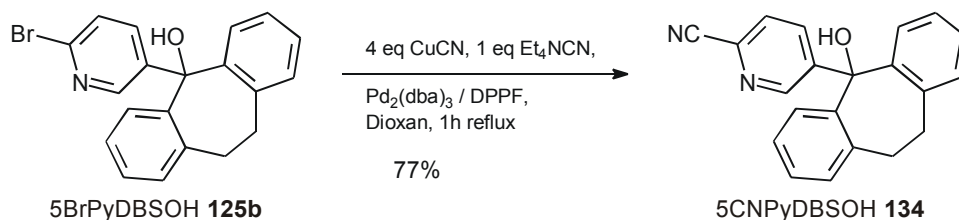
Schema 7.9: Vorschlag zur Herstellung des Oxazolinylpyridin-derivatisierten Methacrylats **128**.

Ein guter Ausgangspunkt zur Synthese von **128** sollte das leicht zugängliche 5-(2-Brompyridyl)-dibenzosuberol **125b** (s. Schema 7.6) sein. Denn nach Untersuchungen von Sakamoto et al. lassen sich aus 2-Brompyridinen oder –chinolinen durch eine Palladium-katalysierte nukleophile Substitution leicht die entsprechenden Cyanopyridine bzw. –chinoline wie etwa **130** herstellen (Schema 7.10 A).^[141] Aus den 2-Cyanopyridinen **131** wiederum sind über eine Zink-katalysierte Reaktion mit Aminoalkoholen in guten Ausbeuten die entsprechenden Oxazolinylpyridine darstellbar, wie z. B. Arbeiten von Bolm et al. zeigen (Schema 7.10 B).^[142]



Schema 7.10: (A) Palladium(0)-katalysierter Brom-Cyanid-Austausch an 2-Bromchinolin **130** nach Sakamoto.^[141] (B) Darstellung der Oxazolinylpyridinen **133** nach Bolm.^[142]

Der entscheidende Schritt zur Synthese des Oxazolinyipyridin-derivatisierten Methacrylats **128** ist somit die C-C-Knüpfungsreaktion zum 5-(2-Cyanopyridyl)-dibenzosuberol **134**. Entsprechend den Protokollen von Sakamoto^[141] et al. zur Darstellung von 2-Cyanochinolin **130** (Schema 7.10 A) konnte **134** in einer guten Ausbeute von 79% aus **125b** hergestellt werden (Schema 7.11). Bei dieser Substitution war es, wie bei der Palladium(0)-katalysierten Stille-Kupplung (s. Schema 7.6), wiederum nicht notwendig, die Hydroxyl-Gruppe zu schützen.



Schema 7.11: Darstellung von 5-(2-Cyanopyridyl)-dibenzosuberol **134**.

Die erfolgreiche Synthese von **134** aus dem bromierten Pyridin **125b** lässt den in Schema 7.9 formulierten Vorschlag zur Herstellung der Oxazolinyipyridin-Derivate aussichtsreich erscheinen. Aus Zeitgründen wurde dieser Weg jedoch nicht weiterverfolgt.

Die bromierten Pyridine **125a/b** bieten darüber hinaus vielfältige Möglichkeiten für weitere Derivatisierungen. So könnten beispielsweise nach einem Brom-Lithium-Austausch in **125b** verschiedene Elektrophile eingeführt werden.

Daher stellen 5BrPyDMeOH **125a** und 5BrPyBDSOH **125b** wertvolle Schlüsselintermediate für die Synthese von neuartigen helikal-chiralen Polymethacrylat-Liganden mit Stickstoff-Donor-Atomen in der Seitenkette dar.

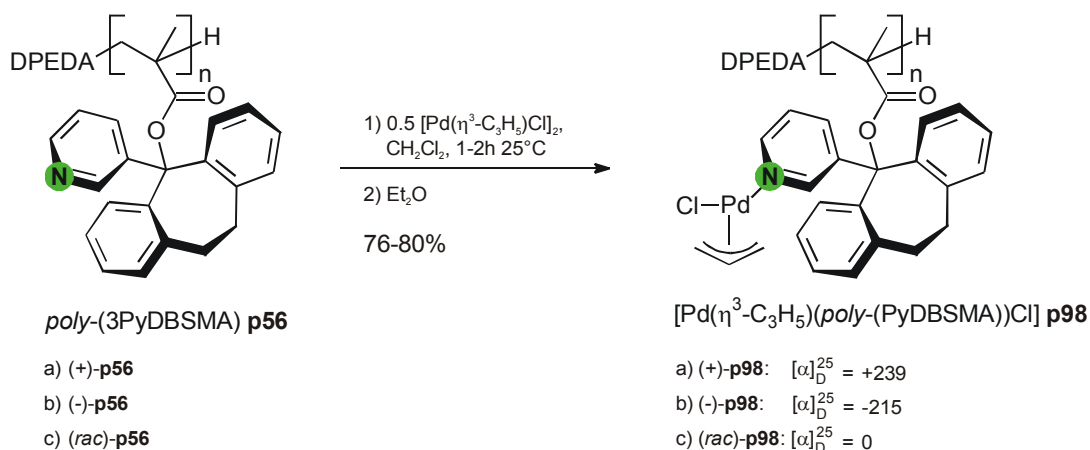
8 Zusammenfassung und Ausblick

Die Katalyseforschung ist zur Zeit sicherlich eines der aktivsten Teilgebiete der Organischen Chemie. Dabei stellen die im Arbeitskreis Reggelin entwickelten Donor-substituierten, helikal-chiralen polymeren Liganden ohne weitere Chiralitätselemente einen bisher unbekannten Ligandentyp dar.

Ziel der vorliegenden Arbeit, die größtenteils parallel zu der Dissertation von M. Schultz^[16] durchgeführt wurde, war die Synthese von Stickstoff-substituierten, helikal-chiralen Polymethacrylaten, deren Komplexierung an Übergangsmetalle und die Verwendung dieser Komplexe in asymmetrischen Übergangsmetallkatalysen.

Im einzelnen wurden folgenden Ziele erreicht:

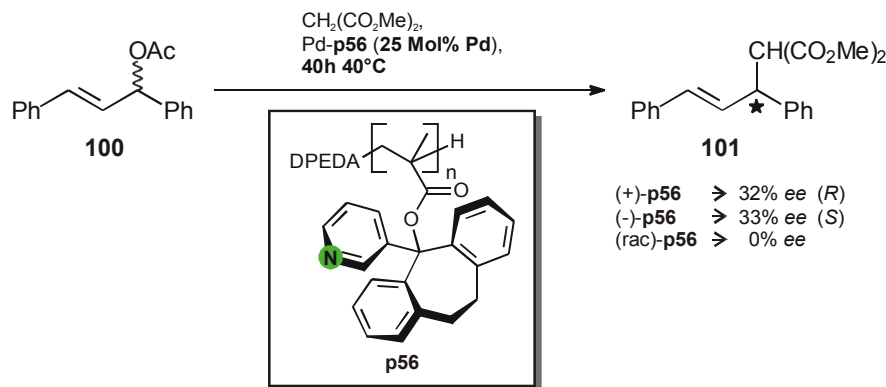
1. Die Synthese und Charakterisierung der bisher nicht literaturbekannten Palladium-*poly*-(3PyDBSMA)-Komplexe (+)-, (-)-**p98** sowie (*rac*)-**p98** (Schema 8.1).



Schema 8.1: Darstellung von Pd-*poly*-(3PyDBSMA) **p98**.

Durch 2-dimensionale NMR-Spektroskopie wurde eindeutig nachgewiesen, dass dabei pro Monomereinheit jeweils ein Palladium komplexiert wird (vgl. Abbildung 5.5). Mit Hilfe der CD-Spektroskopie wurde gezeigt, dass (+)- und (-)-Komplex entgegengesetzte einhändig-helikale Strukturen haben, während im racemischen Komplex gleiche Anteile an einhändigen (+)- und (-)-Helices vorliegen (s. Abbildung 5.6). Die helikalen Überstrukturen der polymeren Komplexe sind in Lösung konformationsstabil, wie der über 20 Stunden in CH₂Cl₂ nahezu unveränderte Drehwert von (+)-**p98** belegt (s. Abbildung 5.7).

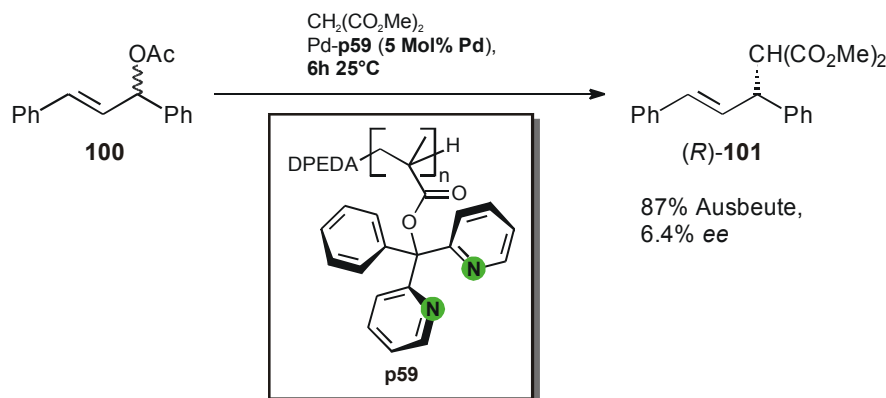
2. Die *in-situ* aus Allylpalladiumchlorid und *poly*-(3PyDBSMA) **p56** hergestellten Komplexe **p98** wurden erfolgreich als Katalysatoren für die allylische Substitution eingesetzt (Schema 8.2).



Schema 8.2: Palladium-katalysierte asymmetrische allylische Substitution mit **p56** als Ligand.

Mit 25 Mol% Palladium und bei einer Reaktionstemperatur von 40°C entstand das Substitutionsprodukt **101** quantitativ und mit signifikanten Enantiomerenüberschüssen von bis zu 33%. Dabei sind die Konfiguration des isolierten Produkts sowie die Enantioselektivität eine direkte Folge der Überstruktur des polymeren Liganden. Nach den in dieser Arbeit beschriebenen Untersuchungen ist davon auszugehen, dass durch die Helix eine Vorzugskonformation der Triarylmethyl-Gruppe induziert wird, und dass diese Seitenkettenchiralität letztendlich auf die Zentrochiralität des Katalyseprodukts übertragen wird.

3. Die katalytische Aktivität des Katalysesystems konnte durch Verwendung von *poly*-(PB2PyMA) **p59** als Palladium-Ligand deutlich verbessert werden: Mit den *in-situ* gebildeten Pd-**p59**-Komplexen verläuft die allylische Substitution mit nur 5 Mol% Palladium bei Raumtemperatur in 6 Stunden quantitativ (Schema 8.3, Tabelle 6.1). Die höhere Reaktivität wird auf eine bidentate Komplexierung des Übergangsmetalls zurückgeführt, wie sie für den monomeren PB2PyMA-Komplex **107** durch Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen werden konnte (Abbildung 6.1). Wegen der nicht einhändig-helikalen und nicht konformationsstabilen Struktur von *poly*-(PB2PyMA) **p59** konnten die Katalyseprodukte lediglich mit Enantiomerenüberschüssen von 4-7% erhalten werden (Schema 8.3, Tabelle 6.1).



Schema 8.3: Palladium-katalysierte asymmetrische allylische Substitution mit **p59** als Ligand.

4. Durch Polymerisation von PB2PyMA **59** mit TrMA **41** bzw. PDBSMA **54** konnten die Copolymere **p88₁₁** und **p111** (s. Abbildung 8.1) erhalten werden. Im Vergleich zum Homopolymer **p59** haben sie größere Überschüsse an einhändigen Helices und sind in Lösung deutlich konformationsstabiler.

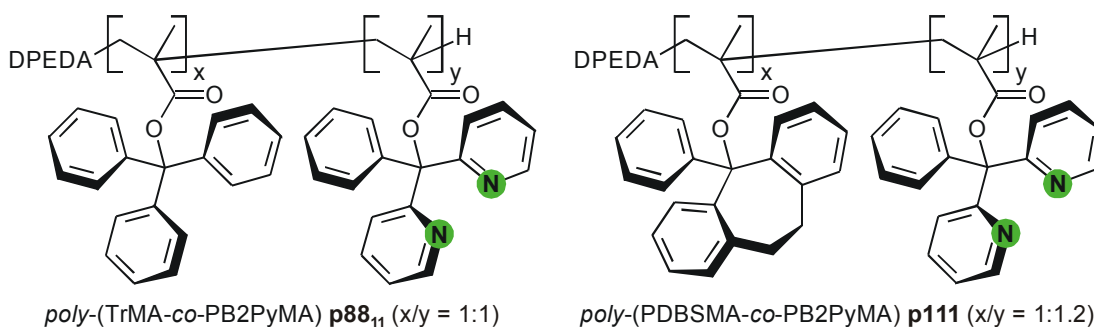


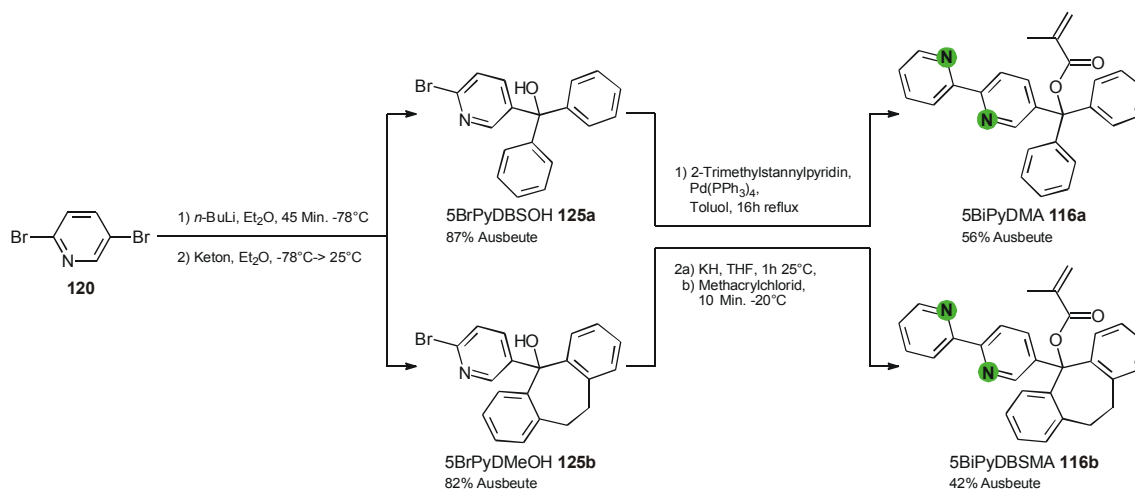
Abbildung 8.1: *poly*-(TrMA-co-PB2PyMA) **p88₁₁** und *poly*-(PDBSMA-co-PB2PyMA) **p111**.

Die bidentate Komplexierung von Palladium über die PB2PyMA-Bausteine konnte mit dem 1:1-Copolymer **p88₁₁** durch 2-dimensionale NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Die entstandenen Komplexe sind helikal-chiral und konformativ ähnlich stabil wie die entsprechenden unkomplexierten Polymere (vgl. Abbildung 6.7).

Die katalytischen Aktivitäten der mit **p88₁₁** und **p111** *in-situ* hergestellten Palladium-Komplexe sind vergleichbar hoch wie die des Homopolymers **p59**. Wie aufgrund der einheitlicheren Überstruktur der Copolymere erhofft, sind die Enantioselektivitäten bei der allylischen Substitution aber deutlich besser.

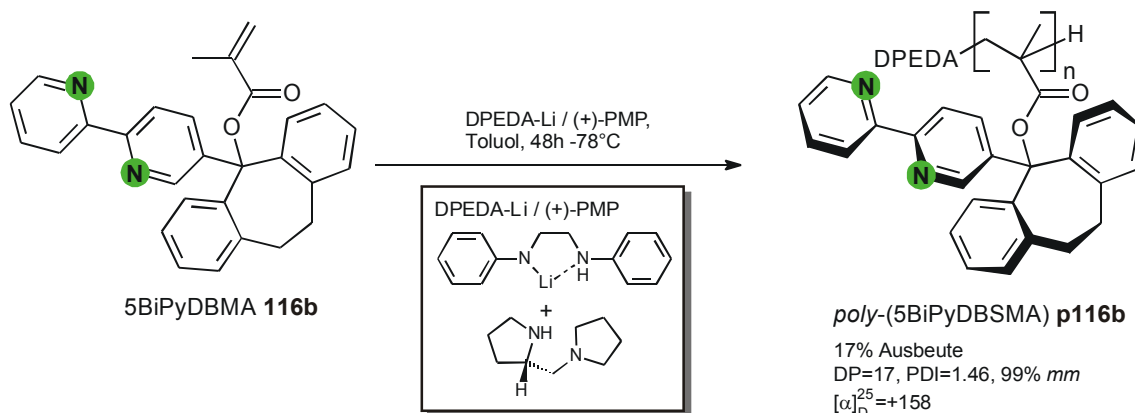
So konnte mit **p88₁₁** als Ligand (*R*)-konfiguriertes Katalyseprodukt **101** mit einem Enantiomerenüberschuss von bis zu 60% isoliert werden (Tabelle 6.3).

5. Die Synthese der bisher literaturunbekannten Bipyridin-derivatisierten Methacrylate **p116a** und **116b** gelang in guten bis sehr guten Ausbeuten (Schema 8.4).



Schema 8.4: Darstellung der Bipyridin-derivatisierten Methacrylate **116a** und **116b**.

6. Von **116b** konnte durch gangselektive anionische Polymerisation mit DPEDA-Li und PMP als chiraletm Initiatorgemisch das rein isotaktische, helikal-chirale Polymethacrylat **p116b** erhalten werden (Schema 8.5).



Schema 8.5: Gangselektive anionische Polymerisation von 5BiPyDBSMA **116b**.

Sowohl von monomerem **116b** als auch von polymerem **p116b** konnten bidentate Palladium-Komplexe synthetisiert und charakterisiert werden. Diese Komplexe sind sehr aktive Katalysatoren für die allylische Substitution. Das Produkt **101** wurde selbst mit 1 Mol% Palladium bei Raumtemperatur oder mit 10 Mol% bei -20°C in quantitativen Ausbeuten und mit moderaten Reaktionszeiten erhalten (Tabelle 7.1). Die Enantiomerenüberschüsse mit dem polymeren Liganden waren jedoch – aufgrund der nicht einhändig-helikalen Struktur von **p116b** – nur gering (1-3% *ee*).

7. Es konnte gezeigt werden, dass über die bromierten Pyridine **125a/b** (s. Schema 8.4) weitere Pyridin-Derivate leicht zugänglich sind. So gelang der Austausch des Broms gegen Cyanid durch eine Palladium(0)-katalysierte nukleophile Substitution – der erste Schritt zur Synthese eines Oxazolinylpyridin-derivatisierten Methacrylats.

Mit den Palladium-**p56**-Komplexen wurde somit zum ersten Mal nachgewiesen, dass helikal-chirale Polymere ohne weitere Chiralitätselemente als Liganden in asymmetrischen Übergangsmetallkatalysen eingesetzt werden können. Das Katalysesystem konnte durch eine rationale Herangehensweise – bidentate Komplexierung zur Steigerung der katalytischen Aktivität und Verbesserung der konformativen Stabilität der Helix zur Steigerung der Selektivität – unter Verwendung des Copolymers **p88₁₁** deutlich optimiert werden. Eine weitere Erhöhung der Reaktivität gelang mit dem Bipyridin-derivatisierten **p116b** als Palladium-Ligand.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen also die prinzipielle Eignung helikaler Polymethacrylate als chirale Liganden *und* die Möglichkeit, diese schnell und zielgerichtet zu optimieren.

Daher erscheint eine weitere Beschäftigung dem neuen Konzept der Verwendung von helikal-chiralen Liganden interessant und vielversprechend. Dabei sollten vor allem die folgenden Punkte berücksichtigt werden:

1. Um die Einsatzbreite der bisher untersuchten helikal-chiralen Polymethacrylate zu testen, ist es notwendig, diese als Liganden in unterschiedlichen asymmetrischen Übergangsmetallkatalysen einzusetzen. Aufgrund der hohen katalytischen Aktivität der Palladium-Komplexe in der allylischen Substitution bieten sich hierfür insbesondere *poly*-(TrMA-*co*-PB2PyMA) **p88** und *poly*-(5BiPyDBSMA) **p116b** an. Als Katalysereaktionen sind z. B. die Kupfer-katalysierte Cyclopropanierung^[143] oder die Ruthenium-katalysierte Diels-Alder-Reaktion^[137] interessant. Es ist durchaus denkbar, dass bei diesen Reaktionen die Anforderungen an den Katalysator besser mit den stereochemischen Gegebenheiten der Polymethacrylate übereinstimmen als bei der allylischen Substitution, so dass höhere Reaktivitäten und Selektivitäten erzielt werden könnten.

2. In der vorliegenden Arbeit erwies sich die mit DPEDA-Li / PMP initiierte, gangselektive anionische Polymerisation von Triarylmethylmethacrylaten mit guten Komplexierungseigenschaften (wie etwa die Bipyridin-derivatisierten Methacrylate **p116a/b**, vgl. Schema 7.7) als problematisch, da die Seitengruppe in Konkurrenz zu PMP **66** als chiraalem Lithium-Liganden tritt.

Eine Optimierung sollte hier entweder mit Hilfe einer statistischen Copolymerisation – ähnlich wie bei den Copolymeren **p88₁₁** und **p111** (vgl. Schema 6.2 und Tabelle 6.2) – oder durch eine Helix-kontrollierte asymmetrische Polymerisation (vgl. Schema 4.5) möglich sein.

3. Zur Verbesserung der Komplexierungseigenschaften der polymeren Liganden sowie von katalytischer Aktivität und Selektivität der hergestellten Komplexe ist es notwendig, die bisher untersuchten Polymere zu derivatisieren bzw. neue, helikal-chirale Polymethacrylate zu synthetisieren. Für Derivatisierungen mit dem Ziel, höhere Enantioselektivitäten zu erzielen, bietet sich beispielsweise das Bipyridin-derivatisierte Polymer **p116b** an, dessen Palladium-Komplexe in der allylischen Substitution katalytisch hoch aktiv sind.

Besonders großes Variationspotential zur Synthese von neuartigen Polymethacrylaten bieten die Brompyridin-derivatisierten Triarylmethyl-Alkohole **125a/b**. Hier können durch Einführen von unterschiedlichen Funktionalitäten anstelle des Broms schnell weitere bidentat komplexierende Methacrylate, wie etwa das Oxazolinyipyridin-Derivat **128** (s. Schema 7.9), hergestellt werden.

Auch die Weiterentwicklung der von M. Schultz entwickelten phosphan-modifizierten Polymere^[16] ist aufgrund der hohen katalytischen Aktivität der damit hergestellten Komplexe interessant.

4. Für eine zielgerichtete (rationale) Optimierung der Liganden ist es dringend erforderlich, weitere strukturelle Informationen über die helikalen Polymethacrylate, hier insbesondere über die Mikroumgebungen der Donor-Atome, zu erhalten. Bisher gibt es lediglich eine Kristallstruktur des PMMA-7mers^[144], sowie eine Abschätzung von Windungsabstand, Anzahl der Monomer-Einheiten pro Windung und der Seitenkettenkonformation aufgrund einer Kraftfeldrechnung von *poly*-(TrMA) **p41**.^[84] Eine Möglichkeit zur direkten Konformationsanalyse von sterisch überfrachteten Polymethacrylaten – zum Beispiel mit Hilfe einer Kombination aus

NMR-Untersuchungen, DG- und Kraftfeldrechnungen an den entsprechenden oligomeren Verbindungen – wird daher für weitere Verbesserungen immer wichtiger und ist zur Zeit Thema einer Dissertation in unserem Arbeitskreis.

5. Ein hochinteressantes Feld der Polymerforschung ist das Ausnutzen von polymerspezifischen Eigenschaften wie etwa der kooperativen Effekte, die bei den Polyisocyanaten besonders ausgeprägt sind. So wird beispielsweise bei den sergeant-and-soldier-Copolymeren **p20-p22** (s. Abbildung 3.1) die Vorzugskonformation der Helix durch einen kleinen Teil des chiralen, nicht-racemischen sergeant-Monomers (vgl. Kapitel 3.1) induziert. Mit Hilfe der kooperativen Effekte bei Isocyanaten ist es außerdem möglich, die Gangrichtung einer Helix reversibel zu invertieren (z. B. durch gezielte photoinduzierte *cis-trans*-Isomerisierung der Azogruppe von **p22**,^[24] s. Abbildung 3.1). Dadurch könnten chirale polymere Liganden mit einer völlig neuen Qualität realisiert werden.

Die Entwicklung von helikal-chiralen Liganden mit einem achiralen, Donor-substituierten soldier-Isocyanat ist daher ein weiteres, vielversprechendes Forschungsgebiet in unserem Arbeitskreis.

Aussichtsreich scheint aber auch eine Übertragung dieses Prinzips auf die Polymethacrylate. Beispielsweise bewirken die stereogenen Zentren von **p61** eine Art „Reparatur“ der einhändigen Helix-Struktur (vgl. Tabelle 4.5), während der Helix-Drehsinn von **p94** (s. Abbildung 4.17) vom pH-Wert abhängig ist. Durch eine Copolymerisation der entsprechenden Monomere **61** bzw. **94** mit PB2PyMA **59** könnten chirale polymere Liganden mit einer stabilen helikalen Konformation bzw. mit einer vom pH-Wert abhängigen Überstruktur erhalten werden.